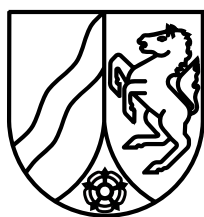


# Merkblätter

## Band 51

**Gewässerbelastung durch den Eintrag  
von Bioziden aus Dachfarben  
- eine Risikoabschätzung**



---

# Merkblätter

---

## Band 51

Gewässerbelastung durch den Eintrag  
von Bioziden aus Dachfarben  
- eine Risikoabschätzung

---

Landesumweltamt NRW, Essen 2005

---

---

## IMPRESSUM:

**Herausgeber:** Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA NRW)  
Wallneyer Straße 6 • D-45133 Essen  
Telefon (0201) 7995-0 • Telefax (0201) 7995-1448  
e-mail: [poststelle@lua.nrw.de](mailto:poststelle@lua.nrw.de)  
Essen 2005

**Verfasser:** Dr. Dieter Menge

**ISSN 0947-5788 (Merkblätter)**

**Informationsdienste:** Umweltdaten aus NRW, Fachinformationen des LUA NRW:  
• Internet unter <http://www.lua.nrw.de>  
Aktuelle Luftqualitätsdaten NRW:  
• WDR-Videotext (3. Fernsehprogramm), Tafeln 177 bis 179  
Telefonansagedienst unter (0201) 19 700

**Bereitschaftsdienst:** Nachrichtenbereitschaftszentrale des LUA NRW  
(24-Std.-Dienst): Telefon (0201) 71 44 88

Nachdruck auch auszugsweise ist nur unter Quellenangaben und Überlassung von Belegexemplaren nach vorheriger Zustimmung des Herausgebers gestattet.

Die Verwendung für Werbezwecke ist grundsätzlich untersagt.

---

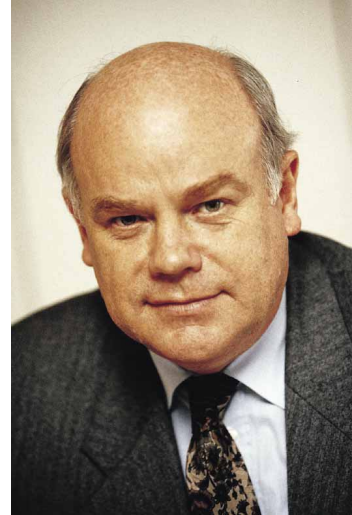
# Vorwort

In nahezu allen Bereichen unseres Lebens sind wir von chemischen Stoffen umgeben. Die Gesamtbelastung mit schädlichen Stoffen, der Mensch und Umwelt dabei ausgesetzt sind, wird meist unterschätzt.

Verbraucherinnen und Verbraucher wissen bei vielen Produkten in der Regel nicht, mit welchen Inhaltsstoffen sie konfrontiert sind. Häufig fehlen elementare Daten und Informationen dieser Stoffe, um das Umweltrisiko, das von ihnen ausgehen könnte, zu beurteilen. Ein „Gütesiegel“ würde die Produktwahl sicher erleichtern.

Zum Schutz vor möglichen Umweltrisiken kommt der Bewertung und Zulassung neuer chemischer Stoffe ein immer höherer Stellenwert zu. Im Blickfeld dieser Neuorientierung liegen nicht zuletzt die Biozide. Diese Inhaltsstoffe sind z.B. in Holz- und Bautenschutzmitteln enthalten, sie werden verwendungsbedingt zwangsläufig in die Umwelt freigesetzt.

Die Überwachung dieser Stoffe ist aktiver Umwelt-, Verbraucher- und Arbeitsschutz. Der vorliegende Produktvergleich biozidhaltiger Dachfarben liefert dazu einen Beitrag aus der Sicht des vorsorgenden Boden- und Gewässerschutzes.



Essen 2005

*Harald Irmer*

Dr.-Ing. Harald Irmer  
Präsident des  
Landesumweltamtes NRW

## **Projektbeteiligte**

Christian Jungnickel B.Sc. (Hon)     *(Expositionsuntersuchungen)*  
Dr. Kerstin Mölter                     *(organisatorische Koordination)*  
Dr. Johannes Ranke                    *(Expositionsmodellierung)*  
Dipl. Biol. Frauke Stock              *(Ökotoxizitätsbeurteilung und Risikobeurteilung)*

Zentrum für Umweltforschung und Umwelttechnologie (UFT)  
Forschungsbereich III (Risikoforschung für Mensch und Umwelt)  
Universität Bremen  
Leobener Straße  
28359 Bremen

Dr. Thomas Brandsch                    *(Analytik)*

Limnologisches Institut Dr. Nowak  
Mayenbrook 1  
28870 Ottersberg

Weitere Mithilfe durch                   Christine Dieckhoff  
  Tanja Juffernholz  
  Dr. Maike Schaefer  
  Ute Uebers  
  Kristina Werner

## ***Inhaltsverzeichnis***

<b>Ausgangssituation .....</b>	<b>6</b>
<b>Problemstellung .....</b>	<b>7</b>
<b>Ziel und Vorgehensweise .....</b>	<b>8</b>
<b>Untersuchungsverfahren .....</b>	<b>10</b>
<b>Ergebnisse .....</b>	<b>17</b>
<b>Risikoabschätzung .....</b>	<b>31</b>
<b>Ausblick .....</b>	<b>40</b>
<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>41</b>
<b>Literatur .....</b>	<b>43</b>
<b>Anhang 1 - Listen von verfügbaren Biozidgemischen und Dachfarben .....</b>	<b>45</b>
<b>Anhang 2 - Methodenbeschreibungen .....</b>	<b>47</b>
<b>Anhang 3 - Informationen zu den untersuchten Bioziden .....</b>	<b>59</b>
<b>Anhang 4 - Abbildungs- und Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>63</b>
<b>Anhang 5 - Glossar und Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>65</b>

## **Ausgangssituation**

Aufgrund einer Verbraucheranfrage beschäftigte sich das Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen mit dem Problem der Nutzung von Regenwasser aus dem Ablauf von sanierten Dachflächen (siehe Menge, 2001). Grund für die Besorgnis war die Tatsache, dass bei der Dachsanierung Farben verwendet werden, deren Hersteller darauf hinweisen, dass das Dachablaufwasser nicht zum Bewässern oder für Fischteiche verwendet werden darf. Die Ursache für solche Hinweise sind die in den Farben enthaltenen Biozide (Stoffe z.B. zur Verhinderung eines Algenbelages auf dem Dach). Sie können mit dem Regenwasser ausgewaschen werden, in die Umwelt gelangen und dort möglicherweise ein Risiko darstellen.

Doch wie hoch ist das Risiko für die Umwelt wirklich? Wie sehr wird die Nutzung des Regenwassers durch die Verwendung biozidhaltiger Dachfarben eingeschränkt? Gibt es Unterschiede zwischen den Dachfarben und den darin enthaltenen Bioziden? Diese Fragen stellen sich dem Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen auch im Hinblick auf eine mögliche Beeinträchtigung der Gewässergüte durch das Dachablaufwasser.

Im Jahre 2002 trat das Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen deshalb an den Forschungsbereich III (Risikoforschung für Mensch und Umwelt) des Zentrums für Umweltforschung und Umwelttechnologie (UFT) in Bremen heran mit der Bitte, das Risiko von Bioziden in Dachfarben für die Umwelt zu ermitteln. Der Forschungsbereich beschäftigt sich schon seit längerer Zeit mit Bioziden in Schiffsfarben und ihrer Risikoabschätzung (siehe z.B. Ranke & Jastorff, 2002) und verfügt daher bereits über fundierte Kenntnisse in dieser Thematik. Die Arbeit in einem interdisziplinären Team ermöglichte es, Fachwissen aus verschiedenen Bereichen (z.B. über den Abbau der Biozide und ihre Toxizität) in die Beurteilung einfließen zu lassen.

Im Auftrag des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen wurde in einem einjährigen Projekt untersucht, welche Risiken von Bioziden in Dachfarben für die Umwelt bestehen. Die Ergebnisse des Projektes werden in diesem Bericht dargestellt.

## Problemstellung

Bei der Sanierung von alten Dächern werden häufig einzelne Keramik-Dachziegel durch neue Ziegel ersetzt und anschließend das gesamte Dach mit einer Dachfarbe bestrichen. Hierdurch bekommt das Dach eine einheitliche Farbe und wird zusätzlich geschützt.

Die dabei verwendeten Farben sind in der Regel Acryldispersionsfarben. Ihre Zusammensetzung wird in der VdL-Richtlinie Baustoffanstriche<sup>1</sup> (VdL, 2000) geregelt. Sie dürfen unter anderem so genannte Filmkonservierer enthalten. Dies sind Biozide, also Stoffe die eingesetzt werden, um das Wachstum unerwünschter Organismen (z.B. Pilze und Algen) auf dem Dach zu verhindern. Sie gehören unterschiedlichen Stoffgruppen an wie z. B. Isothiazolonen, oder Triazinen. Ihre Wirkweise und damit auch ihre Zielorganismen können sehr unterschiedlich sein.

Biozide werden verwendet, um das Dach vor einem Bewuchs durch Mikroorganismen zu schützen. Da die Biozide ihre gewünschte Wirkung erst entfalten, wenn sie gelöst vorliegen, müssen sie aus den Dachfarben durch den Regen ausgewaschen werden.

Durch diese Auswaschung können sie nicht nur auf dem Dach ihre biozide Wirkung entfalten, sie können auch mit dem Dachablaufwasser in die Umwelt gelangen. Das Wasser kann in die Kanalisation eingeleitet werden oder versickert im Untergrund. Es kann jedoch auch in Regentonnen gesammelt werden und zur Bewässerung des Gartens dienen.

Im Sinne des Abwasserabgabengesetz (AbwAG) handelt es sich bei dem Dachablaufwasser um Abwasser. Es ist deshalb nicht nur für den Verbraucher, sondern auch für die Behörden wichtig Informationen über das Risiko, welches von dem Wasser ausgehen könnte, zu erhalten<sup>2</sup>. Für eine Beurteilung des Risikos liegen jedoch bisher zu wenige Informationen vor. So untersuchen zwar die Farbhersteller die Auswaschung der Biozide aus den Farben (mündliche Mitteilung Dr. Grabbe, Thor GmbH), die Ergebnisse sind jedoch für die Öffentlichkeit in der Regel nicht verfügbar. Auch welche Biozide in den einzelnen Farben enthalten sind, ist für den Verbraucher oft nicht ersichtlich. In der Regel beziehen die Farbenhersteller die Filmkonservierer von Biozidherstellern, welche unterschiedliche Biozidmischungen anbieten. Einer der Hauptproduzenten dieser bioziden/fungiziden Mischungen in Deutschland ist die Firma Thor GmbH ([www.thor.com](http://www.thor.com)), gefolgt von Firma Schülke & Mayr ([www.konservierung.schuelke-mayr.de](http://www.konservierung.schuelke-mayr.de)). Eine Liste gebräuchlicher Biozidmischungen ist im Anhang 1 (S. 45) zu finden. Nach der VdL-Richtlinie (VdL, 2000) dürfen in Dach- und Fassadenfarben die folgenden chemischen Stoffklassen als Filmkonservierer verwendet werden:

- Harnstoffderivate
- Isothiazol-Derivate
- Dithiocarbamat-Derivate
- Benzimidazol- Derivate
- Triazin-Derivate (z. B. Terbutryn)
- Benzothiazol-Derivate
- Carbamidsäure-Derivate
- Thiophthalimid-Derivate
- Sulfensäure-Derivate
- Sulfon-Derivate
- Triazol-Derivate
- Pyridin-N-oxid-Derivate

<sup>1</sup> Die VdL-Richtlinie ist eine nicht rechtsverbindliche Richtlinie über die Deklaration von Inhaltsstoffen in Baustrichfarben.

<sup>2</sup> Zurzeit wird im AbwAG von einer Bewertung der Schädlichkeit des Dachablaufwassers abgesehen.



Da die Biozide jedoch meist in Konzentrationen unter 0,1% eingesetzt werden, müssen sie nach der EU Verordnung 1999/45/EC zur Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung von Zubereitungen (EU, 1999) nicht deklariert werden. Hinzu kommt, dass Biozide bis 1998 keiner gesonderten gesetzlichen Regelung unterlagen. Handelte es sich bei ihnen um sogenannte Altstoffe (Industriechemikalien, die vor 1986 auf dem Markt waren und in der EINECS Liste<sup>3</sup> verzeichnet sind), so war für sie keinerlei Prüfung ihrer Umweltgefährlichkeit notwendig<sup>4</sup>.

Auch wenn in der Literatur eine Fülle an Daten vorhanden ist, fehlen meist zusammenfassende, dem Verbraucher zugängliche Risikobeurteilungen.

Zwar geben die Hersteller der Farben an, dass das Dachablaufwasser möglichst nicht für die Bewässerung eingesetzt oder in Fischteiche eingeleitet werden soll (siehe z.B. Sicherheitsdatenblatt der Firma Südwest). Untersuchungen darüber, wie hoch die Konzentration der Biozide im Dachablaufwasser ist, ob durch das Wasser ein Risiko für die Umwelt besteht und wie lange eine Auswaschung aus den Dachfarben stattfindet fehlen jedoch bisher.

Diese Fragen sollen mit dem vorliegenden Projekt beantwortet werden.

## ***Ziel und Vorgehensweise***

In dem vorgestellten Projekt wurde eine Abschätzung vorgenommen, inwieweit durch Biozide in Dachfarben ein Risiko für die Umwelt entstehen kann. Dabei stand die Frage im Vordergrund ob durch eine direkte Einleitung des Dachablaufwassers in Oberflächengewässer oder durch eine Verwendung des Dachablaufwassers (Regenwasser) als Gießwasser eine Schädigung von Organismen in der Umwelt zu erwarten ist.

Ziel war es auch, Informationen zu generieren welche eine Entscheidung zwischen verschiedenen Dachfarben möglich macht. So soll dem Verbraucher die Möglichkeit gegeben werden zwischen verschiedenen Farben wählen zu können. Des Weiteren sollen den Behörden Informationen bereitgestellt werden, um gegebenenfalls notwendige regulative Entscheidungen treffen zu können. Das Projekt hat somit das Ziel, durch die Gewinnung neuer Erkenntnisse die Möglichkeit zu schaffen, die Gewässergüte durch eine gezielte Auswahl unbedenklicherer Dachfarben zu verbessern.

Um dieses Ziel zu erreichen war es zunächst notwendig, eine möglichst repräsentative Auswahl an Farben und Bioziden zu treffen. Da nicht alle Dachfarben in der Öffentlichkeit (z.B. über Baumärkte) frei verfügbar sind, wurden zunächst verschiedene Lieferanten von Dachmaterialien und verschiedene Dachsanierungsfirmen angeschrieben. Von den insgesamt 28 angeschriebenen Dachfarbenproduzenten in Deutschland zeigten sich zehn sehr kooperativ und waren bereit Auskunft über den Inhalt ihrer Dachfarben zu geben. Eine Liste der Dachfarben zu denen Informationen bereitgestellt wurden ist im Anhang 1 (S. 46) zu finden. Aus diesen Dachfarben wurden die folgenden vier Farben ausgewählt (Tab. 1).

---

<sup>3</sup> EINECS: European Inventory of Existing Commercial Substances, Europäisches Altstoffverzeichnis

<sup>4</sup> Seit der EU Richtlinie 98/8/EC, häufig Biozidrichtlinie genannt, (EU, 1998) hat sich diese Situation verändert, sodass in Zukunft mit zusätzlichen Informationen zum Umweltrisiko von Bioziden gerechnet werden kann.

Tab. 1: Für die Untersuchungen ausgewählte Dachfarben und die darin laut Herstellerangabe enthaltenen Biozide

<b>Firma</b>	<b>Farbprodukt Name</b>	<b>Biozid</b>	<b>Menge</b>
<i>MIPA AG D-Essenbach</i>	WBS Dachfarbe	2-Octyl-2H-isothiazol-3-on	<1%
<i>Feidal Lacke und Farben GmbH D-Duisburg</i>	Dachfarbe	Kombination aus Harnstoffderivat und Methylisothiazolinon	0,30%
<i>Südwest Lacke und Farben GmbH &amp; Co KG D-Böhl-Iggelheim,</i>	Südwest Dach-Farbe W92	Diuron	0,05%
<i>Emalux GmbH D-Achim</i>	Emalux Dachbeschichtung	<i>Acticid EPL (Thor GmbH)</i> 2,4-Diamino-6-methylthio-1,3,5-triazinderivat 2-(Methoxy-carbonylamino)-benzimidazol	0,2-3,0%

Die Farbe der Firma Feidal wurde ausgewählt, da ihr eine Marktführung zugeschrieben wurde. Die Farbe der Firma Emalux wird besonders im norddeutschen Raum häufig verwendet. Die in den Farben angegebenen Biozide können als repräsentativ für die Produkte der Biozidhersteller Thor und Schülke & Mayr angesehen werden. Auf Farben mit dem ebenfalls häufig verwendeten Biozid Zink-Pyrithion wurde aufgrund der komplizierten chemischen Analytik verzichtet (Doose et al., 2004).

Mit den ausgewählten Farben wurden einfache Versuche zur Auswaschung der Biozide aus den Dachfarben und zum Abbau der Substanzen im Regenwasser durchgeführt. Der Eintrag in die Umwelt über das Dachablaufwasser wurde modelliert. Die Ergebnisse wurden ergänzt durch die Untersuchung der Wirkung der Biozide auf verschiedene aquatische und terrestrische Organismen. Für die Abschätzung des Umweltrisikos wurden die Ergebnisse durch Literaturdaten ergänzt.

## Untersuchungsverfahren

Die im Rahmen des Projektes verwendeten Methoden werden im Folgenden aus Gründen der besseren Lesbarkeit nur kurz vorgestellt. Die ausführliche Beschreibung der Methoden ist im Anhang 2 (ab Seite 47) zu finden.

### Chemische Analytik

Nur mit einer empfindlichen chemischen Analytik ist es möglich, genaue Aussagen über die aus den Dachfarben ausgewaschenen Biozidmengen zu machen. Die folgenden Methoden wurden am Limnologischen Institut Dr. Nowak für die Analyse der Biozide eingesetzt.

#### Bestimmung des Biozidgehalts in den Farben

Für eine Bestimmung des Biozidgehalts in den Farben wurden die Biozide mit Methanol aus den Farben extrahiert und analysiert. Hierzu wurden - je nach Farbe und Angabe des Herstellers - die Biozide entweder mit Hilfe eines Gaschromatographen mit angeschlossenen Massenspektrometer (GC/MS) oder mit Hilfe einer HPLC mit Diodenarraydetektor<sup>5</sup> (HPLC/DAD) detektiert.



Abb. 1: Gaschromatograph zur chemischen Analyse der Biozide im Limnologischen Institut Dr. Nowak

#### Analytik der Biozide in wässriger Lösung

Für die in den Dachfarben detektierten Biozide Octylisothiazolon (OIT), Methylisothiazolon (MIT), Carbendazim und Terbutryn wurde eine HPLC Analytik für die Messung in wässriger Lösung entwickelt. Mit dieser Methode können alle vier Biozide in einem Arbeitsgang bestimmt werden (Details siehe Anhang 2). Für eine Bestimmung der Biozide auch bei niedrigen Konzentrationen wurde im Bedarfsfall eine Festphasenextraktion (Polystyrol/Divinyl-benzol-Festphase) bzw. im Falle des MIT eine Aufkonzentrierung durch Einengen vorgeschaltet. Bei dieser Methode lagen die Bestimmungsgrenzen je nach Anreicherung für alle Biozide bei 0,5 µg/L (Anhang 2, S 47).

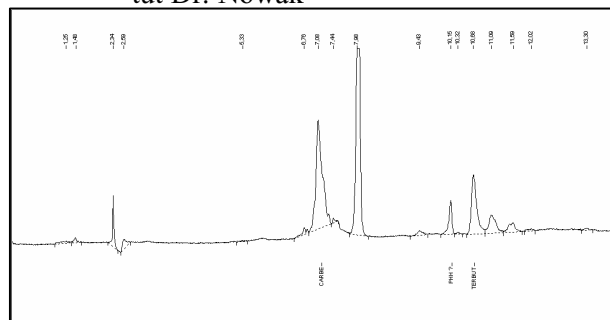


Abb. 2: Beispiel-Chromatogramm der HPLC Analyse der Biozide in wässriger Lösung

<sup>5</sup> Mit beiden Methoden (GC/MS und HPLC/UV) können nicht nur quantitative Bestimmungen durchgeführt, sondern auch qualitative Informationen über die Analyten gewonnen werden.

## Expositionsanalyse

Für eine Abschätzung des Risikos der Biozide für die Umwelt ist es notwendig, abzuschätzen, in welchen Konzentrationen sie in die Umwelt gelangen und wie sie sich dort verhalten. Um diesen Teil der Risikoabschätzung beurteilen zu können, wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt, die hier kurz beschrieben werden.

### Untersuchung der Auswaschung der Biozide aus den Dachfarben

Eine Exposition der Biozide in der Umwelt ist davon abhängig ob die Biozide durch den Regen aus den Farben ausgewaschen werden können. Diese Auswaschung wurde in einem Laborexperiment simuliert. Hierzu wurden Glasplatten mit den Dachfarben bestrichen und mit einem Liter synthetischen Regenwasser bedeckt. Die Auswaschung wurde durch leichtes Schütteln der Kammern erleichtert. In regelmäßigen Abständen wurde das Wasser ausgetauscht und der Biozidgehalt in der so gewonnenen Probe untersucht. Aus den gemessenen Konzentrationen wurde die kumulativ ausgewaschene Menge über die Zeit errechnet. Dieses ermöglicht eine Bestimmung der Höhe und des zeitlichen Verlaufs der Auswaschung in Abhängigkeit von der Zeit, in der die Farbe mit Wasser bedeckt ist (Anhang 2, S. 50).

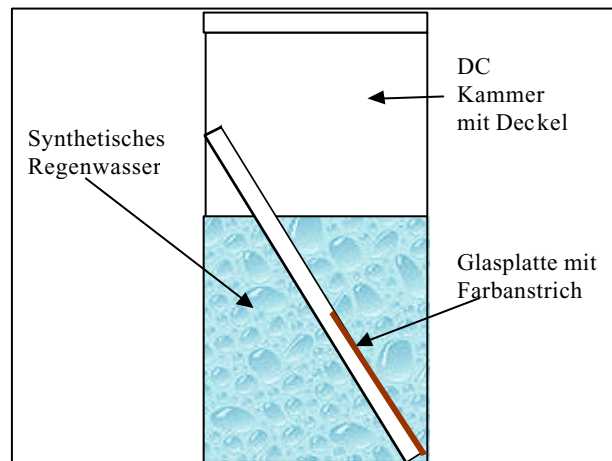


Abb. 3: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Untersuchung der Auswaschung der Biozide aus den Dachfarben

### Untersuchung der Stabilität der Biozide

Die Stabilität der Biozide wurde für zwei Fälle untersucht. Zum einen wurde untersucht ob die Biozide über einem Zeitraum von vier Monaten in synthetischem Regenwasser bei Tageslicht abgebaut werden. Die Untersuchungen dienen dazu abzuschätzen ob es während der Auswaschversuche bzw. zwischen Probennahme und Messung zu einem Abbau der Biozide kommen kann.

Außerdem wurde die Stabilität von Carben-dazim und Terbutryn in natürlichem Regenwasser untersucht um für die Modellierung der Konzentrationen in einer Regentonne auch das Abbauverhalten der Biozide berücksichtigen zu können (Anhang 2, S. 51).



Abb. 4: Für die Stabilitätsuntersuchungen verwendete Glasflaschen

*Modellierung der Konzentrationen der Biozide im Dachablaufwasser und in einer Regentonne*

Ausgehend von den Ergebnissen der Auswaschversuche wurde der Verlauf der Biozidkonzentration im Dachablaufwasser abgeschätzt. Hierbei wurden verschiedene Regenintensitäten zugrunde gelegt, um die Variabilität der Ergebnisse in Abhängigkeit von diesem Parameter zu veranschaulichen. Weiterhin wurde der Konzentrationsverlauf in einer an das Dachablaufwasser angeschlossenen Regentonne abgeschätzt (Anhang 2, S. 52).

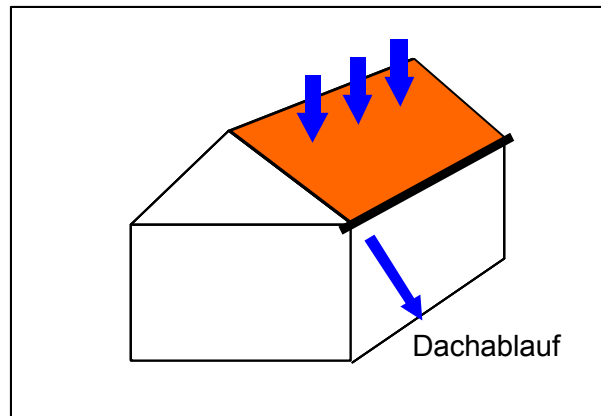


Abb. 5: Schematische Darstellung der Berechnung des Dachablaufwassers

*Wirkungsuntersuchungen*

Neben der Beurteilung der Exposition ist auch die Untersuchung der Wirkung der Biozide in der Umwelt ein essentieller Teil der Risikoanalyse. Auch hierzu wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt. Die dabei getesteten Organismen wurden so ausgewählt, dass sie unterschiedliche trophische Ebenen (Bakterien, Pflanzen, Tiere) repräsentieren. Um das Risiko sowohl für den Boden als auch für Oberflächengewässer abschätzen zu können, wurden sowohl aquatische als auch terrestrische Organismen ausgewählt. Alle durchgeführten Tests sind Teil einer im Zentrum für Umweltforschung und Umwelttechnologie (UFT) etablierten (öko)toxikologischen Testbatterie.

*Literaturrecherche*

Zu vielen Bioziden liegen bereits Informationen über ihre Wirkung in der Umwelt vor, weshalb in verschiedenen Datenbanken (Anhang 2, S 53) entsprechend recherchiert wurde. Die meisten der verwendeten Wirkdaten stammen aus der Datenbank ECOTOX Datenbank des amerikanischen Umweltbundesamtes US EPA (ECOTOX, 2004). Für die Auswertung wurden nur solche Daten verwendet, für die eindeutige Angaben über EC<sub>50</sub> Werte oder NOEC Werte<sup>6</sup> verfügbar waren und die untersuchten Biozide eine Reinheit von mindestens 90% aufwiesen. In Zweifelsfällen wurde die Primärliteratur hinzugezogen.



Abb. 6: Eingabemaske der ECOTOX Datenbank der US EPA

<sup>6</sup> EC<sub>50</sub> = Effect Concentration 50% = Konzentration, bei der ein Effekt (z.B. Hemmung des Wachstums der Wasserlinse) zu 50% eintritt.  
NOEC = No Effect Eoncentration = höchste getestete Konzentration, bei der ein gemessener Effekt noch nicht auftritt

#### Wasserlinsen-Wachstumstest

Die Wasserlinse (*Lemna minor*) wurde als Vertreter der aquatischen Pflanzen gewählt. Für die Messung des Einflusses der Biozide auf das Wachstum der Wasserlinse wurden die Pflanzen für eine Woche auf einer mit den Bioziden versetzten Nährlösung kultiviert. Anschließend wurde das Wachstum (gemessen als Anzahl der neu gebildeten Fronds<sup>7</sup>) mit den Kontrollen verglichen (Anhang 2, S. 54).

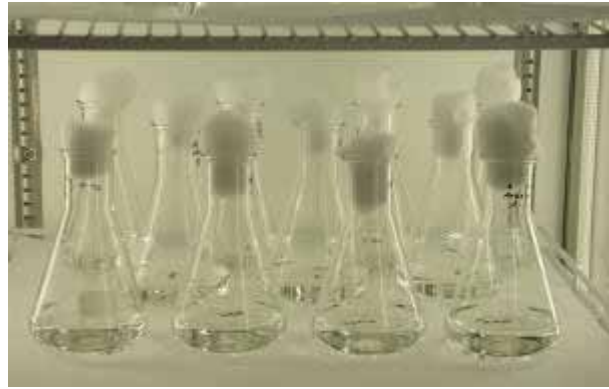


Abb. 7: Wasserlinsen (*Lemna minor*) in Untersuchungsgefäßen

#### Leuchtbakterien-Hemmtest

Mit dem Leuchtbakterien-Hemmtest wurde die Wirkung der Biozide auf Bakterien getestet. Obwohl es sich bei den Leuchtbakterien (*Vibrio fischeri*) um marine Bakterien handelt, wird der Test nicht nur als aquatischer Ökotoxikotest eingesetzt, sondern auch als Screeningmethode für den Verdacht auf bakterientoxische Effekte im Boden vorgeschlagen (DECHEMA, 1995).

In dem Test wurden Leuchtbakterien für 30 Min. mit einer Lösung der Biozide inkubiert und anschließend das Leuchten der Bakterien (Biolumineszenz) gemessen. Die Leuchtintensität ist ein Maß für die Stoffwechselaktivität der Bakterien. Kommt es zu einer Wirkung der Biozide nimmt das Leuchten im Vergleich zu einer Kontrolle ab (Anhang 2, S. 55).



Abb. 8: Luminometer zur Messung der Leuchtintensität im Leuchtbakterien-Hemmtest

#### Pflanzenwachstum-Hemmtest

Der Pflanzenwachstum-Hemmtest dient zur Bestimmung der Wirkung der Biozide auf terrestrische Pflanzen. Hierzu wurde ein Standardboden (LUFA 2.2) mit einer wässrigen Lösung der Biozide vermischt und eine definierte Anzahl an Kressesamen (*Lepidium sativum*) in den Boden gesät. Nach zwei Wochen wurden die Anzahl der gekeimten Samen und die Biomasse der Keimlinge bestimmt und zu einer Kontrolle in Bezug gesetzt (Anhang 2, S. 56).



Abb. 9: Kressekeimlinge in Untersuchungsgefäßen

<sup>7</sup> Blattartige Gebilde der Wasserlinse

### *Enchytraeen-Mortalitätstest*

Enchytraeen sind genauso wie Regenwürmer Ringelwürmer. Da sie sich im Boden aufhalten, sind sie gut geeignet, um den Einfluss von Bioziden auf Bodentiere zu ermitteln. Für den Test wurde Standardboden (LUFA 2.2) mit einer wässrigen Lösung der Biozide vermischt und jeweils zehn adulte (erwachsene) Enchytraeen (*Enchytraeus albidus*) in die Versuchsgefäße eingesetzt. Nach drei Wochen wurde die Anzahl der überlebenden Individuen bestimmt. Nach weiteren drei Wochen kann

die Anzahl der juvenilen (jungen) Würmer gezählt und so die Vermehrungsrate der Ringelwürmer bestimmt werden. Auf die Auswertung dieser Daten wurde jedoch aufgrund der hohen Varianz der Ergebnisse verzichtet (Anhang 2, S. 57).

### *Auswertung der Experimente*

Soweit möglich wurden für alle Versuche komplette Konzentrations-Wirkungskurven aufgenommen. Die  $EC_{50}$  Werte der Kurven wurden ermittelt, indem die Daten mit dem Probitmodell gefittet wurden. Eine Bestimmung von NOEC Werten erfolgte aufgrund der geringen statistischen Absicherung nicht. Die nur wenig in Wasser löslichen Biozide Carbendazim und Terbutryn wurden nur bis zur Löslichkeit getestet. Konnte bis zu diesen Konzentrationen kein Effekt ermittelt werden, wurde der  $EC_{50}$  Wert als größer als die höchste getestete Konzentration angegeben (Anhang 2, S. 57).



Abb. 10: Versuchsaufbau des Enchytraeen-Mortalitätstests

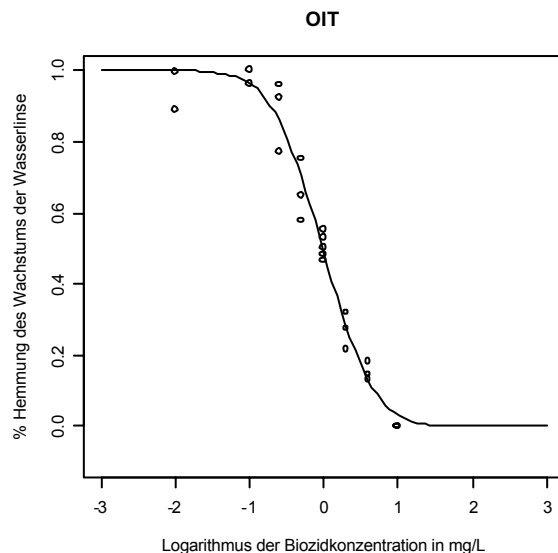


Abb. 11: Exemplarische Konzentrations-Wirkungskurve

## Vergleichende Beurteilung des Risikos der Biozide aus den Dachfarben für die Umwelt

Für die Beurteilung des Risikos der Dachfarben für die Umwelt wurden die Ergebnisse der Expositions- und Wirkungsuntersuchungen und ergänzende Literaturdaten zusammen geführt. Das Risiko wurde für drei verschiedene Fragestellungen vergleichend für die vier Dachfarben abgeschätzt:

### Beurteilung des Risikos für den Boden und für Oberflächengewässer direkt nach der Dachsanierung

Mit dieser Beurteilung sollte abgeschätzt werden, ob direkt nach der Sanierung des Daches – wenn die größte Menge des Biozids für die Auswaschung zur Verfügung steht – ein Risiko für die Organismen im Boden (durch die Verwendung des Dachablaufwassers als Gießwasser) und im Oberflächengewässer (durch eine direkte Einleitung z.B. in einen Fischteich) besteht. Hierzu wurden die maximal im Dachablaufwasser und in der Regentonne modellierten Konzentrationen der Biozide mit den Ergebnissen der Wirkungsuntersuchungen verglichen. Sind die Konzentrationen im Dachablaufwasser höher bzw. in der Größenordnung der Wirkkonzentrationen, stellt die zusätzliche Gewässerbelastung ein Risiko dar. In dieser Abschätzung wird das Umweltverhalten der Biozide (Abbau, Adsorption an den Boden, Akkumulation etc.) nicht berücksichtigt.



Abb. 12: Sanierung eines Hausdaches  
(Quelle: American Rooftile coatings,  
<http://www.americanrooftilecoatings.com>)

### Beurteilung des zeitlichen Verlaufs des Risikos für den Boden und für Oberflächengewässer

Durch die Auswaschung der Biozide aus den Dachfarben verringern sich die verfügbare Menge der Biozide und ihre Konzentration im Dachablaufwasser. Für den Verbraucher ist es wichtig zu wissen, wie lange das Dachablaufwasser nach der Sanierung nicht in den Garten eingebracht werden sollte. Um dieser Fragestellung zu begegnen, wird abgeschätzt, wie lange die Konzentration der Biozide im Dachablaufwasser hoch genug ist um einen Schaden in der Umwelt anzurichten.

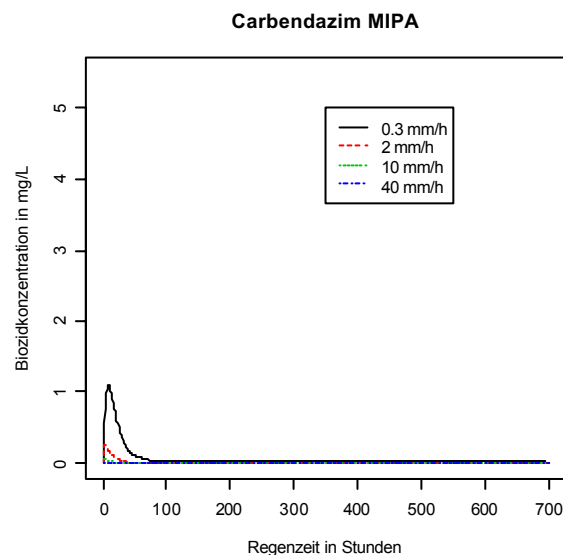


Abb. 13: Beispiel für den zeitlichen Verlauf der Biozidkonzentration in einer Regentonne



*Beurteilung des Umweltrisikos*

Neben der konkreten Fragestellung, ob für den Garten bei der Verwendung des Dachablaufwassers ein Risiko durch die Biozide entsteht, wurde eine allgemeine Risikoabschätzung der Dachfarben vorgenommen. Hierzu wurden vergleichende multidimensionale Risikoprofile der Dachfarben nach der Methode von Ranke (2001) erstellt. In die Profile gehen Informationen zur Auswaschung der Biozide (Freisetzung, Release, R), zu ihrem Verhalten in der Umwelt (räumlich-zeitliche Reichweite, spatiotemporal range, S), ihrer Anreicherung in Organismen (Bioakkumulation, bioaccumulation, B) ihrer Wirkung (biologische Aktivität, biological activity, A) ein. Zusätzlich wird ermittelt, wie hoch die Unsicherheit (uncertainty, U) bei der Beurteilung der einzelnen Indikatoren z. B. aufgrund einer unsicheren Datenlage ist (Anhang 2, S. 58).

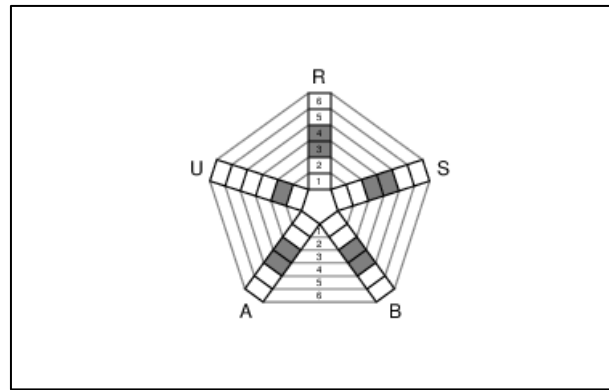


Abb. 14: Beispiel eines vergleichenden multidimensionalen Risikoprofils nach Ranke, 2001)

## Ergebnisse

In dem folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen und der Literaturrecherche zu den Ökotoxizitätsdaten dargestellt. Soweit Daten vorhanden sind, werden die experimentellen Daten mit Literaturdaten verglichen. Im nächsten Abschnitt (Risikoabschätzung) werden die Daten anschließend zusammengefügt, um das Risiko der Biozide aus den Dachfarben für die Umwelt abzuschätzen.

### *Ergebnisse der chemischen Farbenanalyse*

Die Ergebnisse der Farbenanalyse ergeben für alle Dachfarben mit Ausnahme der Farbe der Firma Emalux Biozidkonzentrationen unterhalb der Kennzeichnungspflicht von 0,1% (Tab. 2). Der Gehalt an Carbendazim in der Emalux-Farbe lag mit 0,11% nur geringfügig darüber<sup>8</sup>. Dabei zeigten die Farben sowohl in der Zusammensetzung der Biozide als auch in den Konzentrationen der enthaltenen Biozide deutliche Unterschiede. In der Farbe der Firma Emalux wurde die höchste und in der Farbe der Firma Südwest die geringste Biozidkonzentration ermittelt. Die folgenden Biozide wurden in der Farbe nachgewiesen:

2-Octyl-2H-isothiazol-3-on (OIT),  
2-Methyl-2H-isothiazol-3-on (MIT),  
2-tert-butylamino-4-ethylamino-6-methylthio-1,3,5-triazine (Terbutryn),  
Methyl-1H-benzimidazol-2-ylcarbammat (Carbendazim).

Die Strukturformeln sowie einige relevante Daten zu den Bioziden werden im Anhang 3 (ab S. 59) dargestellt.

Erstaunlicherweise unterschieden sich die gefundenen Biozide z.T. von den Herstellerangaben. So wurde in der Farbe der Firma MIPA neben dem angegebenen Biozid OIT auch Carbendazim nachgewiesen. Bei der Farbe der Firma Südwest stimmten die Angaben der Firma nicht mit den gefundenen Bioziden überein und in der Farbe der Firma Feidal konnten die angegebenen Harnstoffderivate nicht nachgewiesen werden.

Diese Diskrepanzen lassen sich z.T. dadurch erklären, dass von den Farbenherstellern fertige Biozidmischungen verwendet werden. So wäre es möglich, dass z.B. bei der Südwest-Farbe die Bestandteile des Biozidgemisches vom Hersteller desselbigen geändert wurden,<sup>9</sup> ohne, dass bei den Dachfarbenherstellern diese Information präsent ist.

Die geringe Konzentration des MIT in der Südwest-Farbe könnte darauf zurückzuführen sein, dass das Biozid nicht als Filmkonservierer sondern als Gebindekonservierer eingesetzt wurde.

---

<sup>8</sup> Ein Vergleich der nachgewiesenen Biozidkonzentrationen in den Farben mit den Ergebnissen der Auswaschversuche ergab jedoch, dass die ausgewaschenen Mengen zum Teil oberhalb der in den Farben enthaltenen Biozidmengen lagen. Dies lässt den Schluss zu, dass durch die Extraktion der Biozide aus den Farben mit Methanol aufgrund der geringen Zeitdauer und des geringeren Probenvolumens nicht die gesamte Biozidmenge extrahiert werden konnte

<sup>9</sup> Da das Herbizid Diuron in die öffentliche Kritik geraten ist, wurde es vermutlich durch das Herbizid Terbutryn ersetzt.

Tab. 2: Ergebnisse der Farbenanalyse der ausgewählten vier Dachfarben

Hersteller	Produkt Name <sup>10</sup>	Vom Hersteller angegebene Biozide	Nachgewiesene Biozidkonzentrationen
MIPA AG	WBS Dachfarbe	2-Octyl-2H-isothiazol-3-on (OIT)	0,52 mg/g OIT 0,25 mg/g Carbendazim
Feidal Lacke und Farben GmbH	Dachfarbe	2-Methyl-2H-isothiazol-3-on (MIT) Harnstoffderivate	0,3 mg/g MIT Nicht detektiert
Emalux GmbH	Emalux Dachbeschichtung	Terbutryn Carbendazim (Acticid EPL, Thor GmbH)	0,68 mg/g Terbutryn 1,1 mg/g Carbendazim
Südwest Lacke und Farben GmbH und Co KG	Südwest Dachfarbe W92	Diuron	Nicht detektiert 0,28 mg/g Terbutryn 0,0065 mg/g MIT

Aufgrund der Ergebnisse der Farbenanalyse wurden für die ausgewählten Dachfarben die Biozide MIT, OIT, Carbendazim und Terbutryn untersucht. Alle folgenden Ergebnisse beziehen sich auf diese Biozide.

### *Ergebnisse der Expositionsanalyse*

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Expositionsanalyse dargestellt. Die Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen in synthetischem Regenwasser werden im Zusammenhang mit den Auswaschversuchen beschrieben, da sie eine Auswirkung auf die Interpretation der Auswaschversuche haben.

#### *Auswaschversuche*

Für die Biozide Carbendazim und Terbutryn konnte eine zeitabhängige Auswaschung aus den Dachfarben der Hersteller MIPA (Carbendazim), Emalux (Carbendazim und Terbutryn) und Südwest (Terbutryn) festgestellt werden (Abb. 15). Ein Messpunkt entspricht der zum betrachteten Zeitpunkt über alle Auswaschungen addierten Biozidmenge. Der gefittete Verlauf zeigt die jeweilige Summenkurve. Bei allen Farben konnte zu Beginn eine hohe Auswaschung festgestellt werden, die mit der Zeit stark nachließ. Dabei war die Auswaschung für die einzelnen Farben sowohl in Bezug auf die ausgewaschene Menge als auch in Bezug auf den Kurvenverlauf der Auswaschung unterschiedlich. Die Daten können als valide angesehen werden, da beide Biozide während des Versuchszeitraumes keinen nennenswerten Abbau aufwiesen.

<sup>10</sup> Im Folgenden werden die Farben aus Gründen der Lesbarkeit lediglich mit dem Herstellernamen bezeichnet.

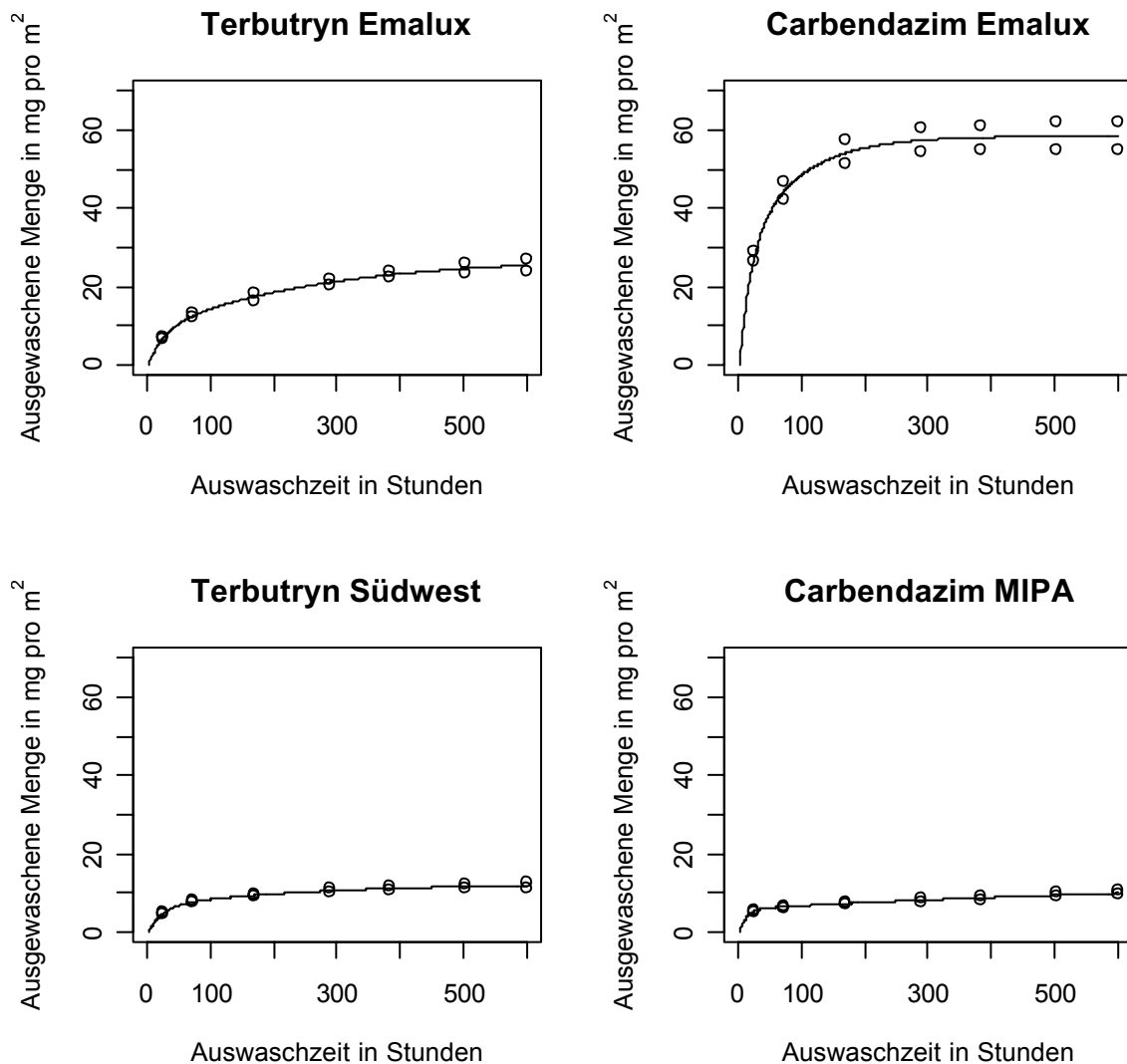


Abb. 15: Ausgewaschene Mengen der Biozide Carbendazim und Terbutryn aus den Farben der Hersteller Emalux, Südwest und MIPA (kumulativ über die Auswaschzeit aufgetragen)

Für MIT wurde weder in der Feidal-Farbe noch in der Südwest-Farbe eine zeitabhängige Auswaschung festgestellt. Bereits für den ersten Probenpunkt konnte kein MIT in dem Auswaschwasser nachgewiesen werden (Nachweisgrenze 0,001 mg/L). Diese Ergebnisse sind erstaunlich, da aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit von MIT (siehe Anhang 3, S. 58) gerade für dieses Biozid eine hohe Auswaschung erwartet wurde. Die Stabilitätsuntersuchungen in synthetischem Regenwasser zeigten keinen Abbau des MIT im Versuchszeitraum. Allerdings wurde für die Stabilitätsuntersuchungen eine sehr hohe Konzentration gewählt (10 mg/L). Es wird angenommen, dass im Versuchszeitraum kein Biozidabbau erfolgt, während bei den niedrigeren Konzentrationen im Auswaschversuch ein Abbau zwischen der Probenahme und der chemischen Analyse eventuell dennoch stattfinden konnte. Diese Hypothese wird gestützt durch die Ergebnisse des anschließenden Kurzzeitversuches mit direkt angeschlossener chemischer Analyse, in welchem MIT für die Farbe der Firma Feidal im Auswaschwasser nachgewiesen werden konnte, allerdings in vergleichsweise geringen Konzentrationen.

Auch die von Jacobson & Williams (2000) angegebene Halbwertszeit von 11 Tagen bei Sonnenlicht bestätigt die Vermutung, dass das MIT in den Proben der Auswaschversuche nicht gefunden wurde, weil es zwischen der Probenahme und der chemischen Analytik abgebaut wurde. Aufgrund dieser Ergebnisse kann für MIT keine Auswaschkinetik angegeben werden.

Für OIT wurden in dem Auswaschversuch nur sehr geringe Konzentrationen nachgewiesen (MIPA-Farbe). Aufgrund eines hohen Abbaus des Biozids im Stabilitätstest mit synthetischem Regenwasser wurde auch für dieses Biozid ein Kurzzeitversuch mit direkt anschließender Messung durchgeführt. Der Versuch bestätigte die Vermutung, dass die geringen im ersten Auswaschversuch gemessenen Konzentrationen auf einen Abbau zurückzuführen sind. Die ausgewaschene Menge im Kurzzeitversuch lag deutlich höher als im Langzeitversuch. Die Daten des Langzeitversuchs konnten deshalb nicht verwendet werden. Deshalb kann auch für OIT keine Auswaschkinetik bestimmt werden. Mit Hilfe des Kurzzeitversuchs kann jedoch die Menge abgeschätzt werden, welche nach 24 h ausgewaschen würde. Der entsprechende Wert lag bei 21 mg/m<sup>2</sup>. Ergebnisse aus einem Vorversuch haben zusätzlich belegt, dass auch bei OIT für mindestens 100 Regenstunden eine Auswaschung zu beobachten ist.

Zusammengefasst zeigen die Ergebnisse der Auswaschversuche, dass die Biozide aus den untersuchten Dachfarben ausgewaschen werden und dass die Auswaschung zu Beginn besonders hoch ist und anschließend langsam gegen Null geht.

#### *Konzentrationen im Dachablaufwasser*

Mit Hilfe der berechneten Auswaschkinetiken wurde für Carbendazim und Terbutryn der Verlauf der Konzentration der Biozide im Dachablaufwasser für die Farben der Firmen Emalux, Südwest und MIPA bei verschiedenen angenommenen Regenintensitäten abgeschätzt (Abb. 16)<sup>11</sup>.

---

<sup>11</sup> Bei den angegebenen Konzentrationen muss jedoch beachtet werden, dass sie anhand von Laboruntersuchungen und unter sehr vereinfachenden Versuchsbedingungen (z. B. Eintauchen der Glasplatten in das Regenwasser) berechnet werden. Bei der Interpretation der Ergebnisse sollte deshalb beachtet werden, dass die Konzentrationen nur als Anhaltspunkte für möglicherweise in der Umwelt zu findende Konzentrationen dienen können.

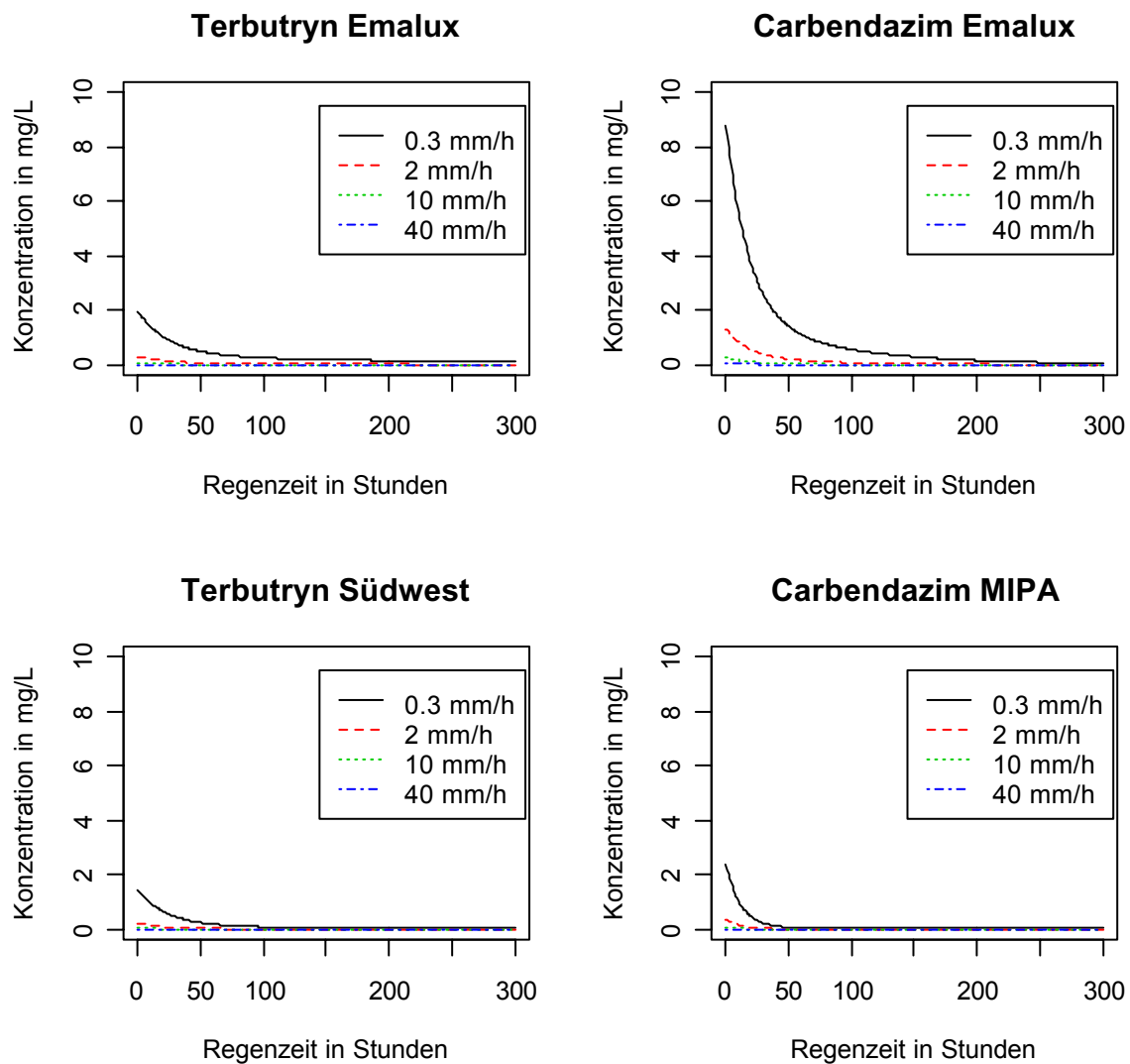


Abb. 16: Modellierte Konzentration der Biozide Terbutryn und Carbendazim im Dachablaufwasser für die verschiedenen Dachfarben im zeitlichen Verlauf. Die Konzentrationen sind für verschiedene Regenintensitäten (angegeben in mm/h) dargestellt.

Die Graphen zeigen, dass die über die Zeit berechneten Konzentrationen der Biozide im Dachablaufwasser von der Regenintensität abhängen. Sie liegen bei geringen Regenintensitäten deutlich höher, als bei hohen Regenintensitäten. Nach dem angewendeten mathematischen Modell ist die ausgewaschene Menge der Biozide unabhängig von der Regenintensität. Demnach ist die Biozidkonzentration im Dachablaufwasser allein davon abhängig, in welchem Volumen Regenwasser die ausgewaschene Menge verdünnt wird.

Zudem ist die Konzentration der Biozide im Dachablaufwasser abhängig von der eingesetzten Farbe. Dieses korreliert mit den unterschiedlichen Konzentrationen der Biozide in den Farben (Tab. 2) und im Auswaschversuch (Abb. 15).

In Tab. 3 werden die maximal abgeschätzten Anfangskonzentrationen der Biozide im Dachablaufwasser bei der niedrigsten Regenintensität angegeben. Sie wurden aus den Graphen der Abb. 16 abgeschätzt, um später zu beurteilen, ob mit der Nutzung des biozidbelasteten Dachablaufwassers zur Gartenbewässerung direkt nach der Dachsanierung ein Risiko verbunden ist.

Tab. 3: Maximale Anfangskonzentrationen der Biozide aus den Dachfarben im Dachablaufwasser bei der geringsten modellierten Regenintensität (0,3 mm/h)

<b>Farbe</b>	<b>Terbutryn Emalux</b>	<b>Carbendazim Emalux</b>	<b>Terbutryn Südwest</b>	<b>Carbendazim MIPA</b>
Konzentration	2 mg/L	9 mg/L	1,5 mg/L	2 mg/L

Aufgrund der fehlenden Informationen über die Auswaschkinetik von MIT und OIT konnte für diese Biozide kein zeitlicher Verlauf der Konzentrationen im Dachablaufwasser ermittelt werden. Damit ist eine Expositionsabschätzung für die Farbe der Firma Feidal (sie enthält nur MIT) nicht möglich. Für die Farbe der Firma Südwest bleibt sie unvollständig (sie enthält neben Terbutryn auch MIT). Für OIT (MIPA-Farbe) ist es aufgrund des Kurzzeitversuches jedoch möglich, die mittlere Konzentration im Dachablaufwasser für die ersten 24 h abzuschätzen. Dieser Wert liegt vermutlich etwas niedriger als die maximale Konzentration im Dachablaufwasser liegen würde. Er kann aber als erste Annäherung an die maximalen Anfangskonzentration verwendet werden. Die Ergebnisse sind für die verschiedenen Regenintensitäten in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4: Konzentration von OIT im Dachablaufwasser der MIPA-Farbe gemittelt über die ersten 24 h Regenzeit

<b>Regenintensität [mm/h]</b>	<b>Konzentration im Dachablaufwasser [mg/L]</b>
0,3	4
2	0,6
10	0,13
40	0,03

Zusammengefasst zeigen die Ergebnisse, dass die Biozide durch die Auswaschung aus den Dachfarben über das Dachablaufwasser in die Umwelt gelangen können. Dabei sind die Konzentrationen für die verschiedenen Farben sehr unterschiedlich. Die höchsten Konzentrationen werden zu Beginn und bei einer geringen Regenintensität erreicht.

*Konzentrationen in einer Regentonne*

Mit Hilfe der Konzentrationen im Dachablaufwasser konnten die Konzentrationen von Carbendazim und Terbutryn in einer Regentonne simuliert werden. In Abb. 17 werden die Ergebnisse dargestellt.

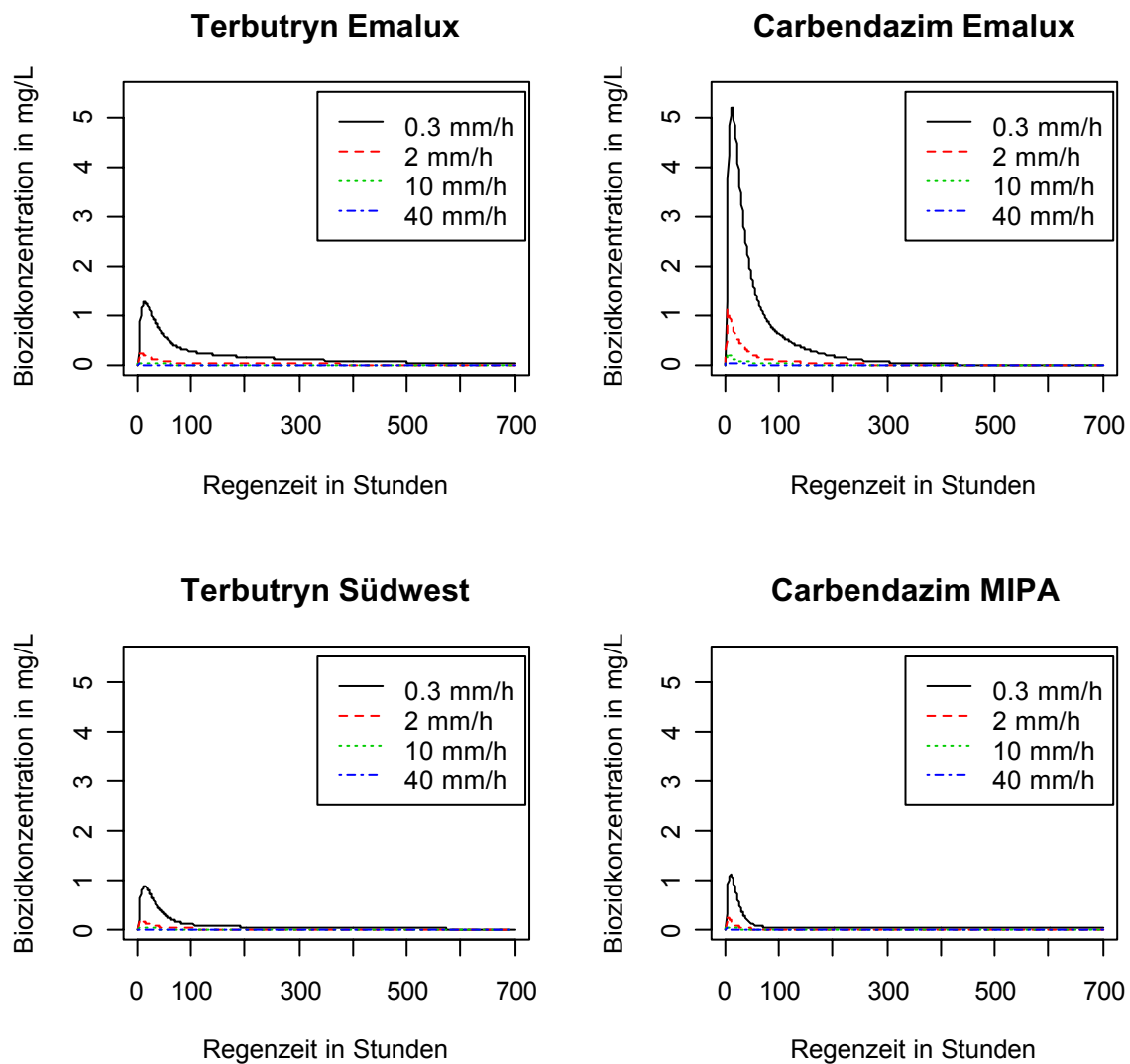


Abb. 17: Modellierte Konzentrationen von Carbendazim und Terbutryn aus unterschiedlichen Farben in einer Regentonne (100L) für verschiedene Regenintensitäten

Die berechnete Konzentration der Biozide in der Regentonne (100L) nimmt mit dem Eintrag des Dachablaufwassers zunächst zu. Mit fortschreitender Regenzeit tritt durch die Sammlung eine Biozidverdünnung ein. Ähnlich wie bei dem Dachablaufwasser besteht auch bei der Regentonne eine hohe Abhängigkeit der Biozidkonzentrationen von der Regenintensität. Auch hier sind die maximal erreichbaren Konzentrationen von der untersuchten Farbe abhängig. Auch für die Regentonne können die maximalen Konzentrationen abgeschätzt werden (Tab. 5)

Tab. 5: Maximale Konzentrationen der Biozide aus den Dachfarben in einer Regentonne (100L) bei geringster modellierter Regenintensität (0,3 mm/h)

Farbe	Südwest Terbutryn	MIPA Carbendazim	Emalux Terbutryn	Emalux Carbendazim
Konzentration	0,9 mg/L	0,9 mg/L	1,2 mg/L	5 mg/L

Ein Vergleich der Ergebnisse mit denen aus Tab. 3 verdeutlicht, dass die Konzentrationen in der Regentonne durch den Verdünnungseffekt etwas unterhalb der Konzentrationen im Dachablaufwasser liegen. Für OIT und MIT konnten keine Konzentrationen in der Regentonne berechnet werden.



Zusammengefasst ist eine etwas geringere Exposition für die Umwelt bei der Verwendung von Regenwasser aus der Regentonne zu erwarten. Dabei werden die höchsten Konzentrationen anders als im Dachablaufwasser erst nach mehreren Regenstunden erreicht. Auch in der Regentonne sind die Biozidkonzentrationen abhängig von der eingesetzten Farbe.

*Abbau in natürlichem Regenwasser*

Für die Berechnung der Konzentrationen in einer Regentonne ist es notwendig Informationen über die Abbaubarkeit der Biozide in natürlichem Regenwasser zu besitzen. Wie die Abbauprobe in natürlichem Regenwasser aus einer realen Regentonne ergaben, werden sowohl Carbendazim als auch Terbutryn auch unter natürlichen Bedingungen in einer Regentonne nur langsam abgebaut (Abb. 18). Die Punkte in der Abbildung stellen gemessene Konzentrationen im Regenwasser dar. Die (nur leicht gekrümmten) Linien beschreiben einen mit der Methode der kleinsten Quadrate angepassten exponentiellen Abbau.

Die berechneten Halbwertszeiten der Biozide im Regenwasser liegen bei 47 Tagen (Carbendazim) und 35 Tagen (Terbutryn). In der Literatur werden für Terbutryn mit bis zu 240 Tagen und für Carbendazim bis zu 175 Tagen sogar deutlich längere Halbwertszeiten unter natürlichen Bedingungen angegeben (Ranke et al., 1999). Dies könnte auf eine relativ hohe biologische Aktivität in dem Regentonnenwasser zurückzuführen sein.

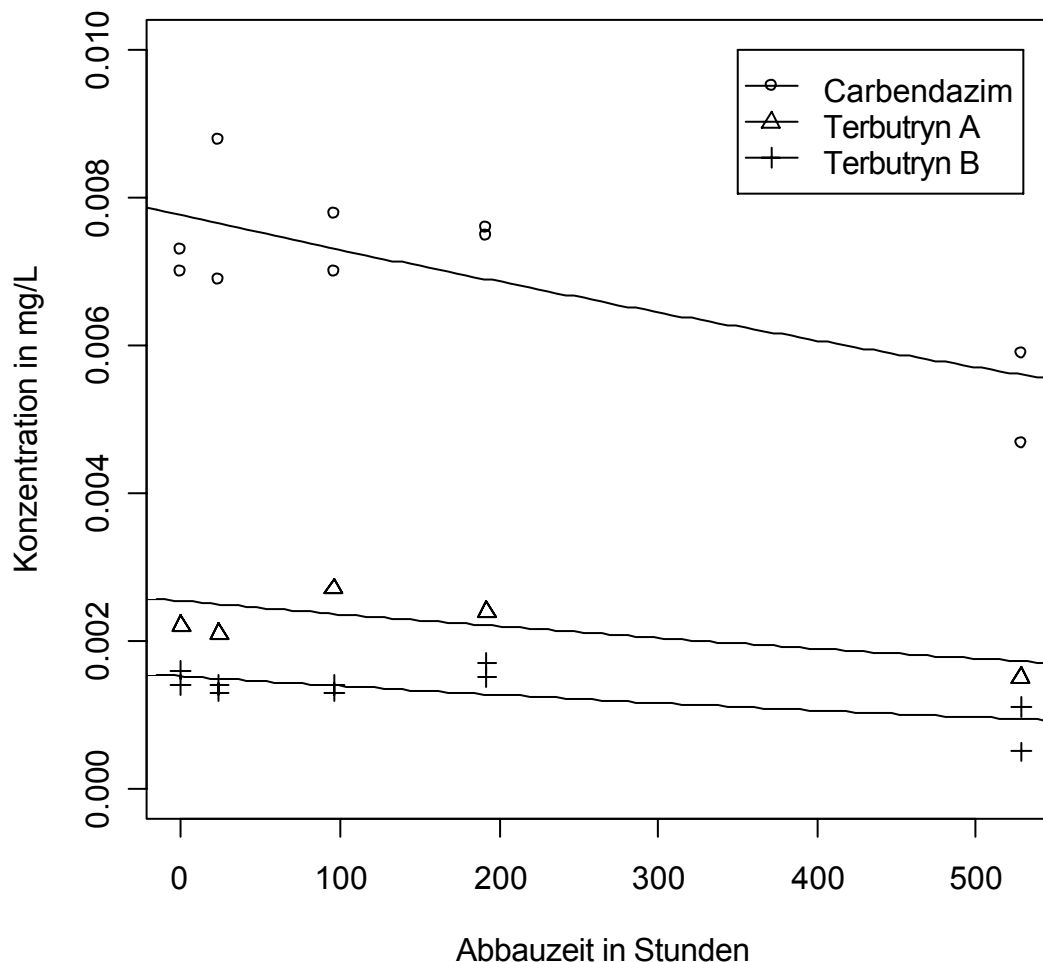


Abb. 18: Stabilität der Biozide Carbendazim und Terbutryn in natürlichem Regenwasser

Aufgrund des geringen Abbaus wurde bei der Modellierung der Konzentrationen in der Regentonne auf eine Berücksichtigung des Abbaus verzichtet.

## Ergebnisse der Wirkungsuntersuchungen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Wirkung der Biozide auf Organismen im Oberflächenwasser und im Boden dargestellt. Dabei wurden nicht die Farben sondern die einzelnen Biozide untersucht. Die Ergebnisse werden erst in der Risikoanalyse auf die jeweils zu bewertenden Farben bezogen.

Aufgrund der unterschiedlichen Wirkweise der Biozide (Carbendazim ist ein Fungizid, Terbutryn ein Herbizid, Methylothiazolon und Octylisothiazolon gelten als Fungizide und Bakterizide mit breiter Wirkung) unterscheidet sich die Wirkung der Biozide je nach Organismus stark. Dieses spiegelt sich sowohl in den Literaturdaten als auch in den eigenen Ergebnissen wieder.

### Literaturdaten

Besonders zu den Pestiziden Carbendazim und Terbutryn liegen in der Literatur zahlreiche Daten zur Wirkung auf verschiedene Organismen vor<sup>12</sup>. Um die unübersichtliche Vielzahl zu reduzieren, wurden bevorzugt die Daten aus der US EPA ECOTOX Datenbank (ECOTOX, 2004) verwendet. Nur in Fällen, in denen zu wenig Daten vorlagen oder Daten nicht eindeutig waren, wurden zusätzliche Quellen hinzugezogen. In der Datenbank waren so gut wie keine auswertbaren Daten für terrestrische Organismen vorhanden. Durch die Beschränkung auf die Daten der ECOTOX Datenbank geben die hier verwendeten Daten kein vollständiges Bild der Ökotoxizitätsdaten der Biozide. Sie sind jedoch dazu geeignet, die Toxizität der untersuchten Biozide für die Umwelt zu vergleichen. In Tab. 6 werden die Ergebnisse der Literaturrecherche zusammengefasst. Dabei geben die Zahlen in Klammern die Anzahl der gefundenen EC<sub>50</sub> Werte wieder. Lagen mehrere Daten für einen Organismus vor wurden nur die niedrigsten Werte berücksichtigt.

Tab. 6: EC<sub>50</sub> Werte in mg/L für verschiedene Organismen und die untersuchten Biozide in der Literatur

Organismengruppe	MIT	OIT	Carbendazim	Terbutryn
Algen	0,05 (1) <sup>1</sup>	--	0,34 – 19 (2)	0,003– 0,008 (3)
Crustaceen	0,18 (1) <sup>2</sup>	0,18 (1)	0,46 (1)	7,1 (1) <sup>2</sup>
Fische	0,07 – 0,3 (2) <sup>1</sup>	0,07 – 0,196 (4)	0,007 – 0,024 (2)	3-4 (4)
Bodentiere			6,4 – 12,6 (2)	

<sup>1</sup> Die Daten wurden für Formulierungen<sup>13</sup> des Biozids ermittelt in welchen der Anteil des Biozids lediglich bei 14-35% lag. Daten für das reine Biozid lagen nicht vor.

<sup>2</sup> Die Daten wurden für Formulierungen der Biozide ermittelt. Der Anteil des Biozids in den Formulierungen ist nicht bekannt.

Die Datenlage war für die Biozide sehr unterschiedlich. Für MIT und OIT waren weniger Daten als für Carbendazim und Terbutryn verfügbar.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass MIT, OIT und Carbendazim auf Tiere stärker wirken als auf Pflanzen, während Terbutryn als Herbizid stärker auf Pflanzen wirkt. Der niedrigste EC<sub>50</sub> Wert insgesamt wurde für Terbutryn für verschiedene Algen gefunden.

<sup>12</sup> Carbendazim wird in der IUCLID Datenbank als high production volume chemical (HPVC) geführt und es liegt ein IUCLID Datenblatt (allerdings ohne Ökotoxizitätsdaten) vor. Terbutryn und OIT sind sogenannte low production volume chemicals (LPVC).

<sup>13</sup> Formulierung: Mischung der Biozide mit z.B. Füllstoffen. In der Anwendung der Biozide als Pflanzenschutzmittel kommen fast ausschließlich Formulierungen zum Einsatz.

*Ergebnisse aus dem Wasserlinsenwachstum-Hemmtest*

Im Wasserlinsenwachstum-Hemmtest wirkten alle Biozide mit Ausnahme von Carbendazim konzentrationsabhängig auf das Wachstum der Wasserlinse. Das Herbizid Terbutryn zeigte mit Abstand die höchste Wirkung auf diesen Parameter. Carbendazim löste bis zur Löslichkeitsgrenze (10 mg/L) keinen Effekt aus. Die Ergebnisse sind in Abb. 19 zusammengestellt. Die Punkte stellen gemessene Effekte dar. Die Kurven beschreiben den gefitteten Verlauf der Konzentrations-Wirkungskurven.

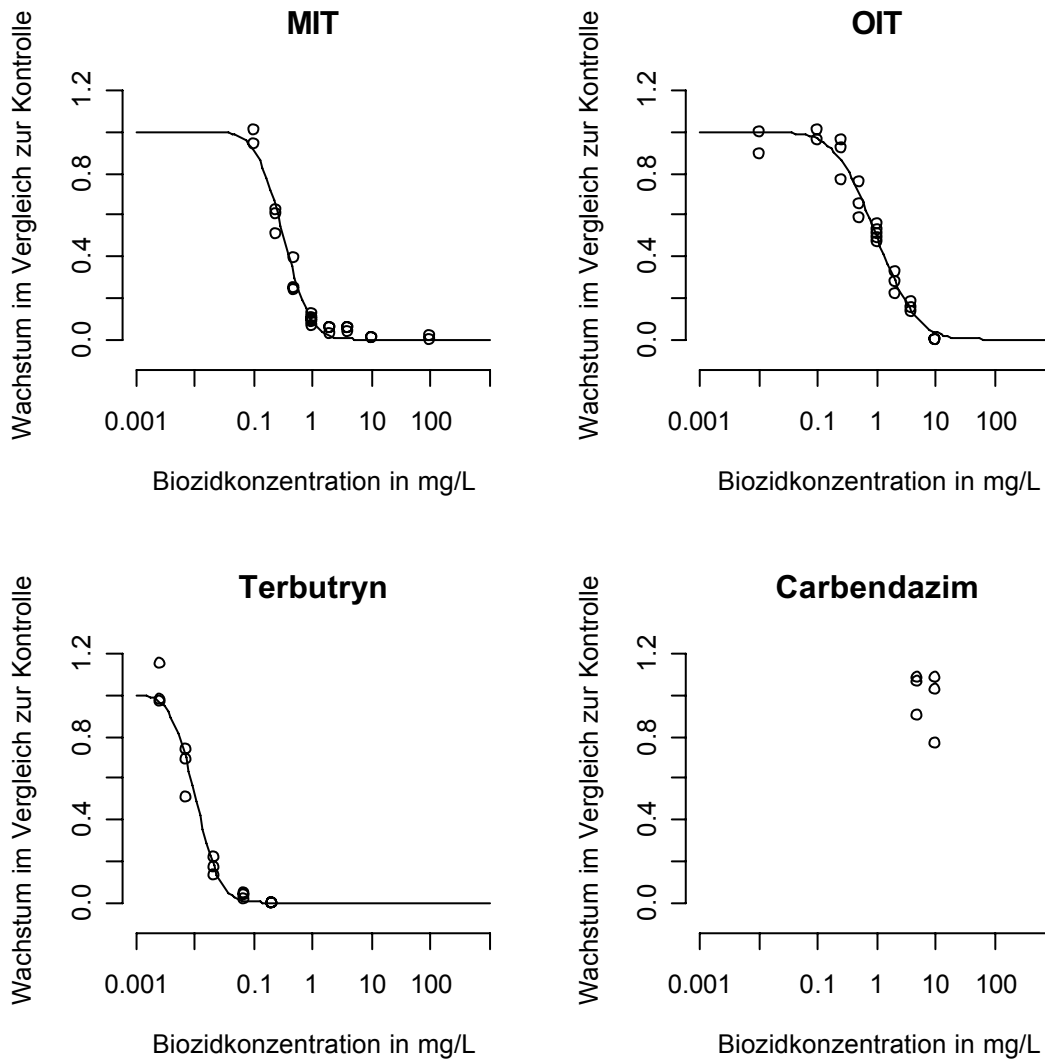


Abb. 19: Konzentrations-Wirkungskurven der vier untersuchten Biozide im Wasserlinsenwachstum-Hemmtest

Anhand der Kurven konnten die folgenden EC<sub>50</sub> Werte ermittelt werden (Tab. 7).

Tab. 7: EC<sub>50</sub> Werte der Biozide im Wasserlinsenwachstum-Hemmtest

Biozid	MIT	OIT	Carbendazim	Terbutryn
EC <sub>50</sub> Wert [mg/L]	0,3	0,98	>10	0,01

Anhand der Ergebnisse lässt sich feststellen, dass die Biozide OIT, MIT und Terbutryn im mg/L-Bereich eine Wirkung auf Wasserpflanzen haben können, während Carbendazim bis zu 10 mg/L keine Wirkung auf die Wasserlinse aufweist. Terbutryn zeigte mit Abstand die höchste Wirkung. Vergleiche mit Literaturdaten bestätigen die Ergebnisse für Terbutryn. So

wird von Drost et al. (2003) für Ametryn (ein Herbizid, welches sich in nur einer Methylen-Gruppe von Terbutryn unterscheidet) ein EC<sub>50</sub> Wert von 0,018 mg/L angegeben.

*Ergebnisse aus dem Leuchtbakterien-Hemmtest*

Mit dem Leuchtbakterien-Hemmtest konnten für MIT und OIT komplette Konzentrations-Wirkungskurven ermittelt werden. Bei Terbutryn lag die Hemmung an der Löslichkeitsgrenze (25 mg/L) bei 27%. Da für die Daten die Anpassung einer Konzentrations-Wirkungskurve möglich war, wird auch hierfür ein EC<sub>50</sub> Wert angegeben. Die Ergebnisse sind in Abb. 20 zu finden. In Tab. 8 werden die ermittelten EC<sub>50</sub> Werte angegeben.

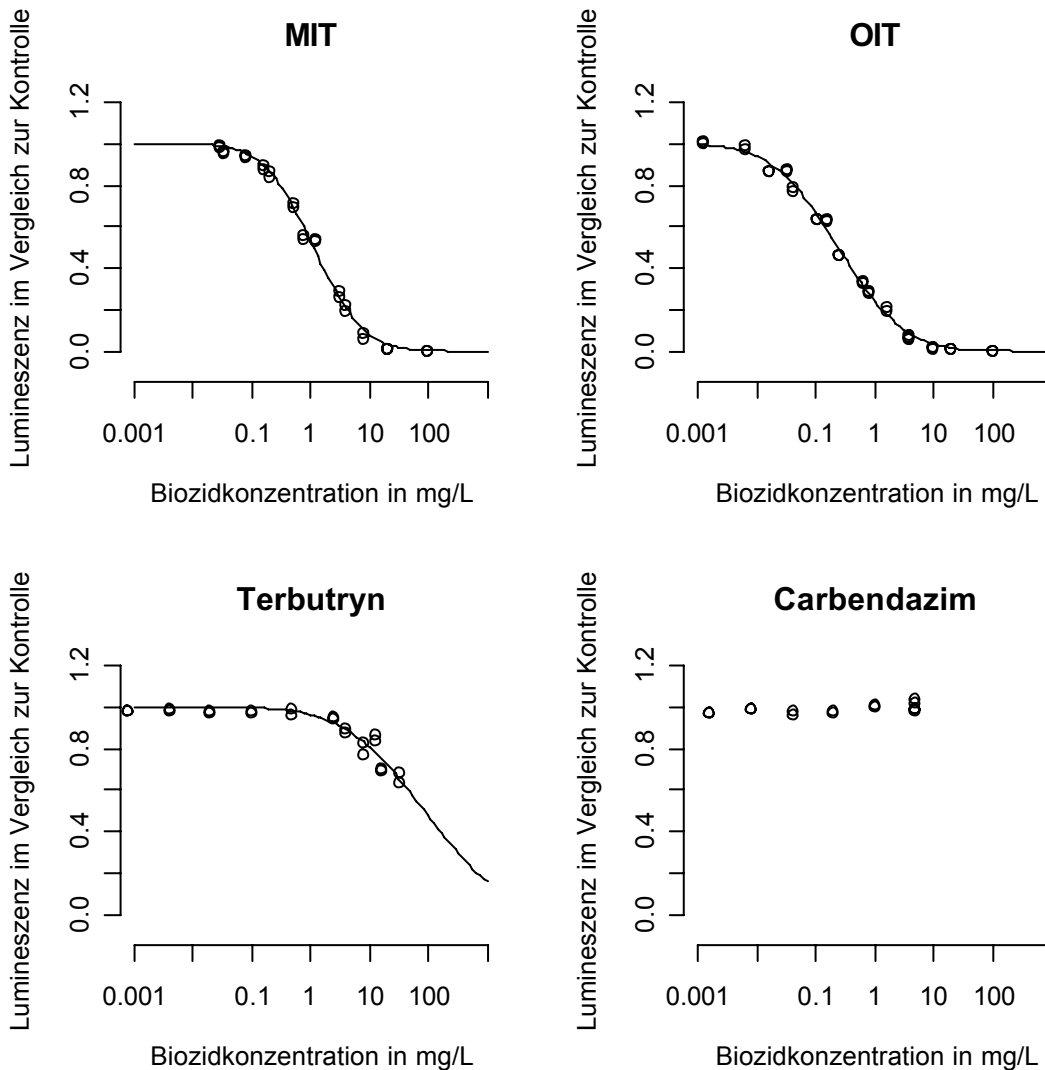


Abb. 20: Konzentrations-Wirkungskurven der vier untersuchten Biozide im Leuchtbakterien-Hemmtest

Tab. 8: EC<sub>50</sub> Werte der Biozide im Leuchtbakterien-Hemmtest

Biozid	MIT	OIT	Carbendazim	Terbutryn
EC <sub>50</sub> Wert [mg/L]	1,12	0,23	>5	85

OIT zeigte auch im Leuchtbakterien-Hemmtest im mg/L-Bereich eine Wirkung. Es war in diesem Test etwas toxischer als MIT. Terbutryn war weniger toxisch und Carbendazim zeigte bis zur Löslichkeitsgrenze keinen Effekt im Leuchtbakterien-Hemmtest.

*Ergebnisse des Pflanzenwachstum-Hemmtests*

Im Pflanzenwachstum-Hemmtest erwies sich der Parameter Biomasse der Kressekeimlinge (als Trockengewicht angegeben) als ein sensitiverer Parameter als die Anzahl der Keimlinge. Im Folgenden werden deshalb nur diese Ergebnisse dargestellt. Ähnlich wie beim Wasserlinsenwachstum-Hemmtest war auch in diesem Test Terbutryn am stärksten wirksam während Carbendazim selbst bei Konzentrationen deutlich oberhalb der Löslichkeitsgrenze keine Wirkung zeigte. Erneut war die Wirkung von MIT höher als die von OIT. Leider war es aus technischen Gründen nicht möglich für OIT eine weitere Messung über den gesamten Konzentrations-Wirkungsbereich durchzuführen, sodass hier keine Konzentrations-Wirkungskurven angepasst werden konnten. Die Ergebnisse sind in Abb. 21 zusammengefasst. In Tab. 9 werden die ermittelten EC<sub>50</sub> Werte angegeben.

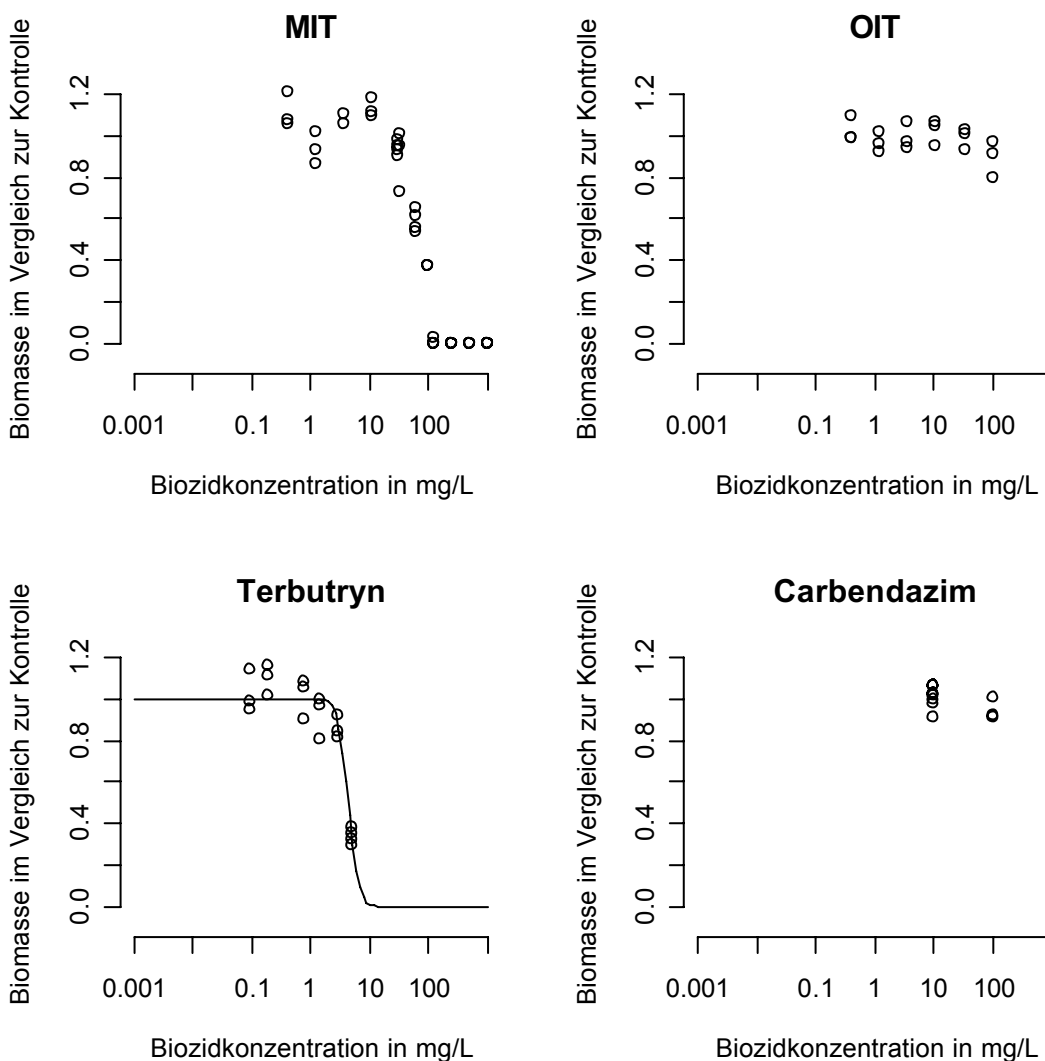


Abb. 21: Konzentrations-Wirkungskurven der vier untersuchten Biozide im Pflanzenwachstum-Hemmtest

Tab. 9: EC<sub>50</sub> Werte der Biozide im Pflanzenwachstum-Hemmtest für den Parameter Veränderung der Biomasse

Biozid	MIT	OIT	Carbendazim	Terbutryn
EC <sub>50</sub> Wert [mg/L]	70 <sup>1</sup>	>100	>100	4,27

<sup>1</sup> Da trotz der guten Datenlage an die Daten keine Kurve angepasst werden konnte, wurde der Wert aus der Graphik abgeschätzt.

Wie die Ergebnisse zeigen, können die Biozide MIT und Terbutryn und wahrscheinlich auch OIT im mg/kg-Bereich eine Wirkung auf terrestrische Pflanzen ausüben.

*Ergebnisse des Enchytraeen-Mortalitätstests*

Die Ergebnisse des *Enchytraeen*-Mortalitätstests schwankten am stärksten. Hier konnte nur für OIT eine Konzentrations-Wirkungskurve angepasst werden. Für MIT konnte keine Kurve angepasst werden, die Daten decken jedoch den gesamten Konzentrations-Wirkungsbereich ab so dass eine ungefähre Abschätzung des EC<sub>50</sub> Wertes möglich ist. Die Ergebnisse sind in Abb. 22 zu finden. In Tab. 10 werden die EC<sub>50</sub> Werte zusammengefasst.

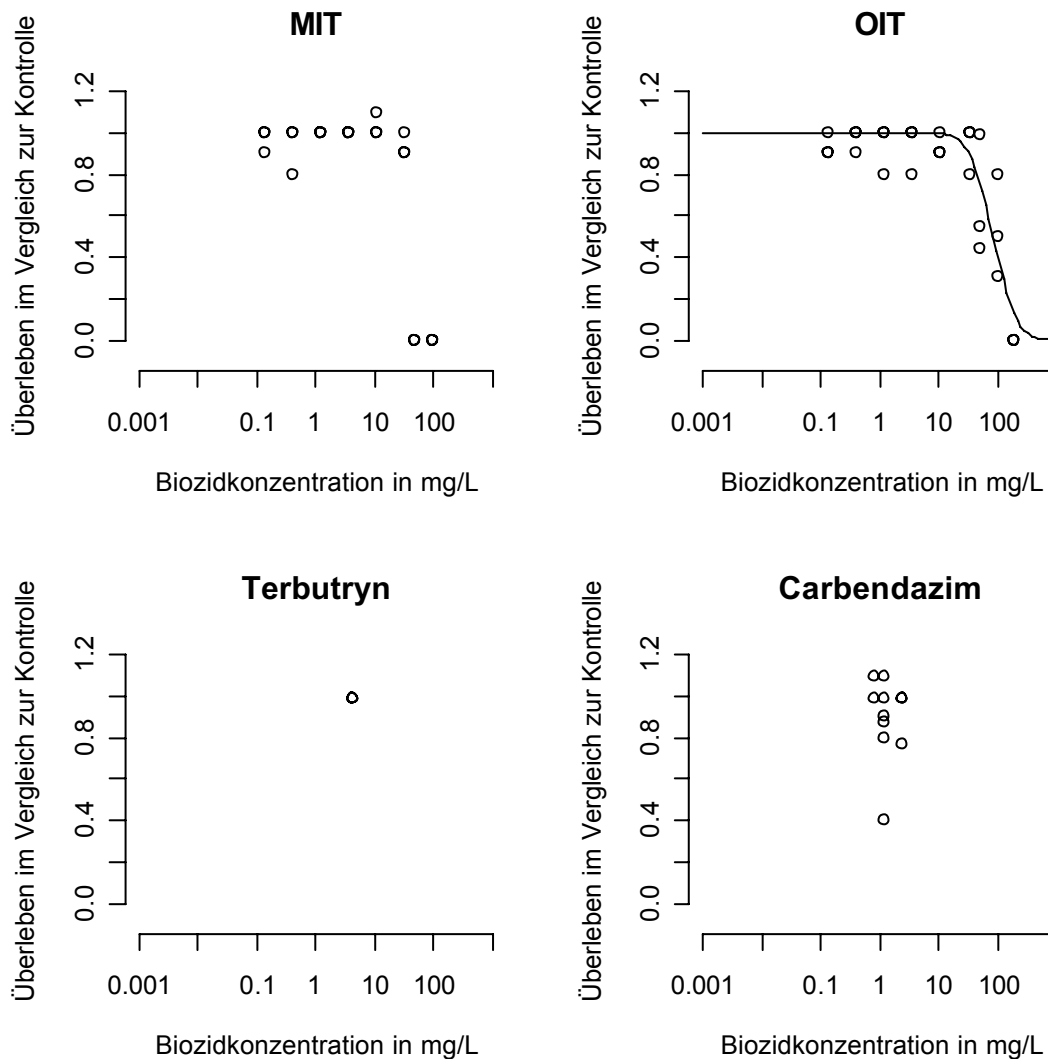


Abb. 22: Konzentrations-Wirkungskurven der vier untersuchten Biozide im Enchytraeen Mortalitäts-test

Tab. 10: EC<sub>50</sub> Werte der Biozide im Enchytraeen-Mortalitätstest

Biozid	MIT	OIT	Carbendazim	Terbutryn
EC <sub>50</sub> Wert [mg/L]	33 < EC <sub>50</sub> < 50	83	>2,4	>4,2

Carbendazim wird im *Enchytraeen*-Reproduktions-Hemmtest generell als Referenzsubstanz eingesetzt. Es wurde deshalb für dieses Biozid auch in diesem Test die Anzahl der Juvenilen

nach sechs Wochen bestimmt. Die zwei durchgeführten Tests unterschieden sich in ihrer Empfindlichkeit. Während im ersten Test bei dem in der DIN Norm angegebenen  $EC_{50}$  von 1,2 mg/kg (+/- 0,8 mg/kg) kein Einfluss auf die Reproduktion zu erkennen war, konnte im zweiten Test ein deutlicher Effekt gefunden werden. Allerdings lag in diesem zweiten Test auch die Reproduktion der Kontrollen sehr niedrig. Diese Ergebnisse könnten Zweifel in Bezug auf die Sensitivität des Tests aufkommen lassen. Da die in der Literatur angegebenen  $LC_{50}$  Werte von *Enchytraeus albidus* für Carbendazim mit 6 mg/kg jedoch deutlich oberhalb der hier gemessenen 2.4 mg/kg liegen (Römbke, 2003), auch für den Reproduktion Hemmtest deutlich höhere  $EC_{50}$  Werte als in der DIN Norm angegeben zu finden sind (z.B. 3,2 mg/kg, Römbke, 2003) und die Mortalität in den Kontrollen gering war wird angenommen, dass die Ergebnisse valide sind.

#### Zusammenfassung der Ergebnisse

Da für eine Risikobeurteilung eine Reduktion der Komplexität der Daten notwendig ist, werden in Tab. 11 die Ergebnisse der Literaturrecherche und der eigenen Untersuchungen zusammengefasst. Dabei wurde auf Daten von Organismen zurückgegriffen, für die möglichst für alle Biozide Daten vorlagen. Bei den Fischen war diese für die Regenbogenforelle der Fall. Sie war zusätzlich bei fast allen Bioziden die empfindlichste Fischart. Für die Crustaceen lagen nur Daten für den Wasserfloh vor. Lediglich für die Algen konnten nicht für alle Biozide Daten gefunden werden. Hier wurde für Carbendazim und Terbutryn jeweils der niedrigste  $EC_{50}$  Wert ausgesucht. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Daten nicht von den gleichen Arten stammen.

Für den Lebensraum Boden konnten kaum Literaturdaten gefunden werden, weshalb für die Beurteilung des Risikos für den Boden nur auf die eigenen Ergebnisse zurückgegriffen wurde.

Tab. 11: Zusammenfassung der  $EC_{50}$  Werte verschiedener aquatischer und terrestrischer Organismen. (Literaturdaten und Ergebnisse eigener Untersuchungen)

Organismus	MIT	OIT	Carbendazim	Terbutryn
Mortalität Regenbogenforelle [mg/L]	0,07 [1] <sup>1</sup>	0,07 [1]	0,024 [1]	3 [1]
Immobilisation Wasserfloh [mg/L]	0,18 [1] <sup>1</sup>	0,18 [1] <sup>1</sup>	0,46 [1]	7,1 [1]
Wachstum Algen [mg/L]			0,34 [1]	0,003–0,008 [3,4]
Wachstum Wasserlinse [mg/L]	0,3	0,98	>10	0,01
Hemmung Leuchtbakterien [mg/L]	1,12	0,23	> 5	85
Überlebensrate Enchytraeen [mg/kg]	33< $EC_{50}$ <50	83	> 2,4	> 4,2
Wachstum Kressesamen [mg/kg]	70	>100	>100	4,27

[1] = ECOTOC Datenbank der US EPA

[2] = Ma et al. (2002). EES 52, 57 – 61

[3] = Gaggi et al. (1995). ET&C 14 (6), 1065 – 1069

[4] = Faust et al. (2001). Aquat. Tox. 56, 13 – 32

<sup>1</sup> für MIT liegen nur Daten für Formulierungen vor in denen der Biozidgehalt zwischen 14 und 35% liegt.

Anhand der Ergebnisse können sowohl für den aquatischen Bereich als auch für den terrestrischen Bereich für jedes Biozid die  $EC_{50}$  Werte für den jeweils empfindlichsten Organismus ermittelt werden. Diese sind in Tab. 12 zusammengefasst.

Tab. 12: Empfindlichste EC<sub>50</sub> Werte für Organismen im Wasser und im Boden für die einzelnen Biozide

Biozid	MIT	OIT	Carbendazim	Terbutryn
Empfindlichster EC <sub>50</sub> Wert aquatische Organismen [mg/L]	0,07 (Fische)	0,07 (Fische)	0,024 (Fische)	0,003 (Algen)
Empfindlichster EC <sub>50</sub> Wert für terrestrische Organismen [mg/kg]	1,12 (Leuchtbakterien)	0,23 (Leuchtbakterien)	>2,4 (Enchytraeen)	4,27 (Pflanzen)

Die Ergebnisse zeigen, dass Terbutryn bei den verfügbaren Daten mit Abstand die stärkste Wirkung auf aquatische Organismen hat, gefolgt von Carbendazim. Die Toxizitäten von MIT und OIT lassen sich anhand dieser Daten nicht unterscheiden.

Für den Boden stellt OIT gefolgt von MIT aufgrund der hohen Wirkung im Leuchtbakterien-Hemmtest die stärkste Gefahr dar. Anhand der Daten ist die Toxizität von Terbutryn im Boden höher als die von Carbendazim. Allerdings muss dabei beachtet werden, dass für Carbendazim bekannt ist, dass es besonders auf Bodentiere bereits im unteren mg/kg-Bereich eine subletale Wirkung verursachen kann (EC<sub>10</sub> = 0,4 mg/kg im *Enchytraeen*-Reproduktions-Hemmtest, Römbke, 2003). Deshalb ist es möglich, dass die vorhandenen Daten das Verhalten dieses Biozids nicht ausreichend abbilden. In der folgenden Risikobeurteilung werden deshalb auch die vorhandenen NOEC Werte für Carbendazim mit berücksichtigt.

## Risikoabschätzung

Für eine umfassende Beurteilung des Risikos der Dachfarben für den Boden und für Oberflächengewässer müssen eine Vielzahl an Daten über das Verhalten der Biozide in der Umwelt (Abbau und Verteilung) sowie Informationen über die Bioakkumulation der Biozide vorliegen. Diese Daten sind notwendig um – wie in der klassischen Risikoabschätzung üblich – eine Konzentration abzuschätzen, welche vermutlich in der Umwelt zu finden ist (Predicted Environmental Concentration = PEC). Diese Konzentration wird in der klassischen Risikoabschätzung mit der Konzentration verglichen, welche vermutlich keinen Effekt mehr auf Organismen im Boden und im Wasser auslöst (Predicted No Effect Concentration = PNEC). Die PNEC setzt sich aus Ergebnissen von Ökotoxizitätstests (bevorzugt NOEC-Werte) multipliziert mit einem Sicherheitsfaktor zusammen.

Für die Biozide aus den Dachfarben wäre eine Abschätzung der PEC und PNEC Werte sehr aufwändig und mit sehr vielen Annahmen verbunden (z.B. über die Adsorption der Biozide an den Boden oder über ihre chronische Wirkung). Aufgrund dieser Annahmen wäre die Aussagekraft einer solchen Abschätzung begrenzt (siehe z.B. Mathes, 1997). durchgeführt. Stattdessen wurde versucht, möglichst konkret abzuschätzen, ob durch das ablaufende Regenwasser von sanierten Dächern eine Beeinträchtigung der Umwelt (eingeteilt in Boden und Oberflächengewässer) erwartet werden kann und wie lange eine mögliche Beeinträchtigung besteht. Außerdem wurde eine etwas umfassendere Abschätzung des Risikos der Dachfarben für die Umwelt mit Hilfe von multidimensionalen Risikoprofilen (Ranke, 2001) vorgenommen. Die Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt.

### Beurteilung des Risikos für den Boden und für Oberflächengewässer direkt nach der Dachsanierung

Mit dieser Fragestellung soll geklärt werden ob die Anwendung des Dachablaufwassers im Garten ein Risiko für die Umwelt darstellt. Ein Risiko wäre festzustellen, wenn die Konzentrationen der Biozide im Boden und im Oberflächengewässer durch die Anwendung so hoch



liegen würden, dass ein Effekt auf die Organismen im Boden und im Wasser möglich ist. Da eine Abschätzung der Konzentrationen besonders im Boden jedoch sehr aufwändig ist, kann in diesem Projekt nur abgeschätzt werden, ob die Konzentration, welche in die Umwelt gelangt (d.h. im Dachablauf bzw. im Wasser einer Regentonne), so hoch ist, dass das in die Umwelt gelangende Wasser giftig für die Organismen im Boden und im Oberflächenwasser sein kann.

Es wird somit nicht die Umweltkonzentration mit der Effektkonzentration verglichen sondern die Konzentration, welche in die Umwelt gelangt. Dabei wird nicht berücksichtigt, dass es in der Umwelt zu einer Verdünnung aber auch zu einer Akkumulation (besonders im Boden) kommen kann.

Hintergrund für dieses Vorgehen ist der Gedanke, dass eine zusätzliche Belastung der Umwelt vermieden werden sollte. Die Vorgehensweise stützt sich dabei z.B. auf das Vorgehen, die Abwasserabgabe anhand der Fischtoxizität des Wassers zu ermitteln und beruht auf der Idee, dass ein Verbraucher eine Belastung des Gartens vermeiden möchte, unabhängig davon ob tatsächlich im Einzelfall ein Effekt im Garten zu erwarten ist oder nicht.

Die Abschätzung beruht auf der Annahme, dass das ausgewaschene Biozid entweder direkt in ein Gewässer eingeleitet oder in einer Regentonne gesammelt wird und von dort als Gießwasser in den Boden gelangt. Dabei wird in einem „realistic worst case“<sup>14</sup> angenommen, dass es direkt nach der Dachsanierung zu einem Regen mit geringer Regenintensität (0,3 mm/h) kommt und so maximale Konzentrationen im Dachablaufwasser erreicht werden können. Die dabei maximal auftretenden Konzentrationen im Dachablaufwasser und in der Regentonne werden verglichen mit den niedrigsten in der Literatur oder in eigenen Experimenten gefundenen EC<sub>50</sub> Werten.

Aufgrund der fehlenden Auswaschdaten für MIT kann leider für die Südwest-Farbe nur eine unvollständige Risikoabschätzung erfolgen. Für die Feidal-Farbe ist eine Risikoabschätzung aus dem gleichen Grund leider nicht möglich.

#### Abschätzung für Oberflächenwasser

In Tab. 13 werden die Konzentrationen im Dachablaufwasser den niedrigsten EC<sub>50</sub> Werten aquatischer Organismen aus Tab. 11 gegenüber gestellt, um einen Eindruck zu bekommen ob das Dachablaufwasser auf aquatische Organismen giftig wirken kann.

Tab. 13: Gegenüberstellung der maximalen Biozid-Konzentrationen im Dachablaufwasser und der niedrigsten gefundenen EC<sub>50</sub> Werte für aquatische Organismen

Farbe	Biozid	Konzentration im Dachablaufwasser	Niedrigster EC <sub>50</sub> Wert
Südwest	Terbutryn MIT	1,5 mg/L ?	0,003 mg/L (Algen) 0,07 mg/L (Fisch)
MIPA	Carbendazim OIT	2 mg/L 4 mg/L <sup>1</sup>	0,024 mg/L (Fisch) 0,07 mg/L (Fisch)
Emalux	Terbutryn Carbendazim	2 mg/L 9 mg/L	0,003 mg/L (Algen) 0,024 mg/L (Fisch)
Feidal	MIT	?	0,07 mg/L (Fisch)

<sup>1</sup> abgeschätzt als mittlere Konzentration innerhalb von 24 h Regen bei geringster Regenintensität (siehe Tab. 4)

Wie die Gegenüberstellung deutlich macht, liegen die maximalen Konzentrationen im Dachablaufwasser bei allen Farben für alle auswertbaren Biozide deutlich oberhalb der Konzentrationen bei welcher 50% der empfindlichsten aquatischen Organismen einen Effekt zeigen (EC<sub>50</sub> Wert). Das Dachablaufwasser kann somit direkt nach der Sanierung sowohl für Fische als auch für Algen stark toxisch sein. Auch auf Wasserpflanzen wie die Wasserlinse würde das Dachablaufwasser der beurteilbaren Farben aufgrund der Toxizität von Terbutryn (EC<sub>50</sub> 0,01 mg/L) und OIT (0,98 mg/L) einen Effekt zeigen. Trotz der eindeutigen Ergebnisse für

<sup>14</sup> Realistic worst case: ein noch als realistisch abgeschätztes maximales Risikoszenario

alle Farben lassen sich Unterschiede zwischen den Farben erkennen. Während bei der Emalux-Farbe die Konzentration im Dachablaufwasser bis zu 700fach über dem EC<sub>50</sub> liegt (für Terbutryn) beträgt der Faktor für die MIPA-Farbe im Vergleich nur 80 (für Carbendazim).

Die Gegenüberstellung zeigt deutlich, dass das Dachablaufwasser eines frisch mit biozidhaltigen Dachfarben sanierten Daches nicht in Oberflächengewässer geleitet werden sollte. Selbst wenn es dort zu einer 80 (MIPA-Farbe) bis 700fachen (Emalux-Farbe) Verdünnung des Dachablaufwassers kommt werden nach unserer Abschätzung in der Umwelt noch Konzentrationen erreicht, bei denen 50% der empfindlichen Organismen sterben.

Wie stark eine solche Verdünnung sein müsste kann veranschaulicht werden, wenn die Regenmenge bei der angenommenen geringen Regenintensität abgeschätzt wird. Sie liegt bei dem Modelldach mit einer Fläche von 80 m<sup>2</sup> bei 17 L/h. Nach einer Stunde leichtem Regen würden somit 17 L Dachablaufwasser anfallen. Eine 80fache Verdünnung würde bedeuten, dass das Wasser mit 1,3 m<sup>3</sup> verdünnt werden müsste, eine 700fache Verdünnung entspräche einer Verdünnung in 12 m<sup>3</sup>. Selbst bei einer Verdünnung des Dachablaufwassers in 12 m<sup>3</sup> z.B. in einem Teich würde somit noch eine Konzentration an Terbutryn erreicht bei welcher 50% der empfindlichen Algen sterben könnten<sup>15</sup>.

Werden zusätzliche Informationen aus der Literatur hinzugezogen, so zeigt sich, dass die Verdünnung deutlich größer sein müsste, damit eine Konzentration erreicht wird welche der NOEC Konzentration des empfindlichsten in der Literatur verfügbaren Organismus entspricht (NOEC < 0,0031 mg/L für *Gammarus pulex* (Wasserflohkrebs) und Carbendazim, Quelle ECOTOX, 2004).

#### Abschätzung für den Boden

Ein Risiko für den Boden ist vor allem dann in Betracht zu ziehen, wenn das Dachablaufwasser in einer Regentonne gesammelt und als Gießwasser verwendet wird. Zwar ist es auch denkbar, dass das Dachablaufwasser direkt in den Boden gelangt (z.B. bei einem Überlaufen der Regentonne), dieser Fall wird hier jedoch nicht behandelt. Für die Abschätzung, ob ein Risiko für den Boden besteht wird in Tab. 14 die maximale Konzentration in der Regentonne bei geringer Regenintensität mit den niedrigsten EC<sub>50</sub> Werten für Bodenorganismen aus Tab. 11 verglichen.

Tab. 14: Gegenüberstellung der maximalen Biozid-Konzentrationen in einer Regentonne und der niedrigsten gefundenen EC<sub>50</sub> Werte für terrestrische Organismen

Farbe	Biozid	Maximale Konzentration in der Regentonne	Niedrigster EC <sub>50</sub> Wert
Südwest	Terbutryn	0,9 mg/L	4,27 mg/kg (Kresse)
	MIT	?	1,12 mg/L (Leuchtbakterien)
MIPA	Carbendazim	0,9 mg/L	> 2,4 mg/kg (Enchytraeen)
	OIT	?	0,23 mg/L (Leuchtbakterien)
Emalux	Terbutryn	1,2 mg/L	4,27 mg/kg (Kresse)
	Carbendazim	5 mg/L	> 2,4 mg/kg (Enchytraeen)
Feidal	MIT	?	1,12 mg/L (Leuchtbakterien)

Die Gegenüberstellung zeigt, dass für den Boden eine Einschätzung des Risikos weniger eindeutig möglich ist als für die Oberflächengewässer. Eine Einschätzung des Risikos wird zusätzlich dadurch erschwert, dass ein direkter Vergleich der Wirkkonzentrationen (angegeben in mg/kg Boden) mit den Konzentrationen in der Regentonne (angegeben als mg/L) nicht möglich ist.

Auch wenn der einfache Vergleich der Werte den Eindruck hinterlässt, dass die Gefährdung des Bodens durch die Verwendung des Dachablaufwassers als Gießwasser geringer ist als für Oberflächengewässer ist die Schlussfolgerung, dass kein Risiko für den Boden besteht,

<sup>15</sup> Bei dieser Berechnung wird nicht berücksichtigt, dass es neben der Verdünnung auch zu einer Adsorption des Biozids im Sediment kommen kann, so dass die Konzentration im Teich vermutlich niedriger wäre.

nicht möglich. Besonders im Boden kann es durch Adsorption an organisches Material zu einer Akkumulation der Biozide kommen. Je nach Bodentyp unterscheidet sich so die für die Organismen verfügbare Biozidkonzentration. Hinzu kommt, dass z.B. von Carbendazim bekannt ist, dass es besonders auf Bodenorganismen im subletalen Bereich in niedrigen Konzentrationen wirkt. Für Enchytraeen wurde z.B. eine NOEC von 0,68 mg/kg für die Reproduktion gefunden (Römbke & Moser, 1999, zitiert in Arrata et al., 2002). Dieser Wert liegt deutlich unterhalb der im Regenwasser modellierten Konzentrationen von 0,9 mg/L (MIPA) und 5 mg/L (Emalux).

Die Möglichkeit eines Risikos für den Boden wird auch deutlich wenn die Ergebnisse aus dem Leuchtbakterien Hemmtest für OIT mit berücksichtigt werden. Zwar können weder für MIT noch für OIT Konzentrationen in der Regentonne angegeben werden. Die für das Dachablaufwasser abgeschätzte Konzentration von OIT (4 mg/L bei geringster Regenintensität nach 24 h, siehe Tab. 13) liegt jedoch deutlich über dem EC<sub>50</sub> Wert von OIT von 0,23 mg/L im Leuchtbakterien Hemmtest.

### *Beurteilung des zeitlichen Verlaufs des Risikos für den Boden und für Oberflächengewässer*

Wie die Auswaschungsversuche ergaben, nimmt die Menge der Biozide in den Dachfarben besonders zu Beginn nach der Auftragung schnell ab. Damit verbunden ist auch eine Abnahme der Biozidkonzentrationen im Dachablaufwasser (s.o.). Auch die Konzentration der Biozide Carbendazim und Terbutryn in der Regentonne nimmt nach einem anfänglichen Höhepunkt deutlich ab (Abb. 17). Dieser zeitliche Verlauf lässt darauf schließen, dass auch das Risiko für die Umwelt mit der Zeit sinkt.

Doch wie lange sollte das Dachablaufwasser nicht in die Umwelt gelangen? Aufgrund der vorhandenen Daten ist es nicht möglich abzuschätzen, wann kein Risiko mehr für die Umwelt vorhanden ist. Hierzu müsste abgeschätzt werden, wann eine Konzentration im Dachablaufwasser und im Regenwasser erreicht ist, bei der keine Schädigung für die Umwelt mehr zu erwarten ist. Wie weiter oben bereits ausgeführt, ist diese Konzentration jedoch nicht bekannt. Deshalb kann hier nur eine Abschätzung getroffen werden, wie lange die Konzentration im Wasser weiterhin so hoch ist, dass sie eine Schädigung bei Organismen hervorruft. Hierzu wird mit Hilfe der verwendeten Modelle abgeschätzt, wie groß die Zeitspanne ist bis eine Konzentration erreicht wird, die gerade noch 50% der sensitivsten Organismen schädigt (EC<sub>50</sub> der sensitivsten Organismen). Diese Zeitspanne wird für verschiedene Regenintensitäten in Tab. 15 angegeben. Dabei ist zu beachten, dass die Modellierungen auf der Auswaschung einer auf eine Glasplatte aufgestrichenen Farbe beruhen. Inwieweit sich die Auswaschung durch die Beschichtung eines poröseren Dachziegels verändert kann nicht abgeschätzt werden. Des Weiteren wird bei dieser Modellierung nicht berücksichtigt, dass es während der errechneten Zeitspanne zu einem Abbau der Biozide in den aufgetragenen Farben z.B. durch das Sonnenlicht kommen kann.

Tab. 15: Zeitspanne, in welcher die Konzentration im Dachablaufwasser höher liegt als der EC<sub>50</sub> Wert des sensitivsten aquatischen Organismus.

Farbe	Biozid	Geringe Regenintensität (0,3 mm/h)	Hohe Regenintensität (40 mm/h)
Südwest	Terbutryn MIT	934 h (39Tage) ?	33 h ?
MIPA	Carbendazim OIT	539 h (22 Tage) ?	0 h ?
Emalux	Terbutryn Carbendazim	1245 h (52 Tage) 364 h (15 Tage)	60 h 24 h
Feidal	MIT	?	?

Wie die Ergebnisse zeigen, liegt die Konzentration im Dachablaufwasser selbst nach mehreren Tagen Dauerregen bei geringer Regenintensität so hoch, dass eine Schädigung von Organismen nicht ausgeschlossen werden kann. Dabei sind deutliche Unterschiede zwischen den Farben zu erkennen. Während die Farbe der Firma Emalux selbst nach 1245 Regen-

stunden noch eine deutliche Gefahr darstellt, liegt die Zeitspanne bis zum Erreichen des empfindlichsten  $EC_{50}$  Wertes bei der Farbe der Firma MIPA nur bei 539 Regenstunden<sup>16</sup>. Bei dieser Farbe nimmt somit das Risiko schneller ab als bei der Farbe der Firma Emalux. Da nach der Modellannahme die Menge des ausgewaschenen Biozids unabhängig von der Regenintensität ist, spielt es dabei keine Rolle, ob die Regenintensität zuvor hoch oder niedrig war. Entscheidend für die Konzentration zu einem bestimmten Zeitpunkt ist gemäß unserem Modell lediglich die Anzahl der Regenstunden zuvor und die Regenintensität zu dem betrachteten Zeitpunkt.

Interessant sind die Ergebnisse für hohe Regenintensitäten. Die Abnahme der Biozidkonzentration der MIPA-Farbe ist bei einer hohen Regenintensität so hoch, dass bereits bald nach der Dachsanierung Konzentrationen erreicht werden, die im Bereich des  $EC_{50}$  Wertes liegen. Auch für die anderen Dachfarben erreicht die Dachablaufkonzentration bei hoher Regenintensität relativ schnell die  $EC_{50}$  Konzentration. Diese Information könnte so verstanden werden, dass es – z.B. bei sehr starkem Niederschlag - bereits wesentlich schneller möglich ist das Dachablaufwasser in die Umwelt einzuleiten. Dieses wäre z.B. dann hilfreich, wenn es aufgrund eines starken Regenfalls z.B. zu einem Überlaufen der Regentonne oder der Kanalisation kommen würde. Allerdings muss darauf geachtet werden, dass die absolute Menge des eingeleiteten Biozids weiterhin hoch ist. Zwar ist die Konzentration im Dachablaufwasser geringer, dafür ist jedoch das Volumen, welches in die Umwelt gelangt, höher. Somit sollte auch bei starken Regenfällen zu Beginn nur ein Teil des Dachablaufwassers in die Umwelt eingeleitet werden.

Aufgrund der hohen Unsicherheit bei der Beurteilung des Risikos für den Boden wird auf eine Berechnung der Zeitspanne bis zum Erreichen des empfindlichsten  $EC_{50}$  Wertes in der Regentonne verzichtet. Für eine realistische Abschätzung wären weitere Untersuchungen notwendig.

### *Multidimensionale Risikoanalyse der Dachfarben*

In der multidimensionalen Risikoanalyse der Dachfarben wird versucht, ein möglichst umfangreiches Bild des Risikos der Dachfarben für die Umwelt zu geben. Hier gehen sowohl die bisher verwendeten Daten aus den eigenen Versuchen und der Literatur als auch weitere substanzspezifische Daten ein (z.B. Wasserlöslichkeit, Abbaubarkeit). Anhand der Indikatoren Freisetzung (Auswaschung), räumlich-zeitliche Reichweite, Bioakkumulation, biologische Aktivität und Unsicherheit wird ein Risikoprofil der Farben erstellt. Für jeden Indikator wird zunächst anhand der verfügbaren Daten ein Indikatorwert für jede Dachfarbe vergeben. Dabei steht ein hoher Indikatorwert für eine im Vergleich zu den anderen Dachfarben hohe Gefährdung der Umwelt. Zum Schluss werden die Ergebnisse der einzelnen Indikatoren in einem multidimensionalen Risikoprofil zusammengebracht.

#### *Freisetzung*

Wie in Abb. 15 ersichtlich, ist die Auswaschung der Biozide aus den Farben sehr unterschiedlich. Sie korreliert mit dem Gehalt der Biozide in den Farben. Diesen Unterschieden entsprechend wird die Freisetzung der Farben sehr unterschiedlich beurteilt. Die Freisetzung aus der Emalux-Farbe ist am höchsten und für die Südwest-Farbe am niedrigsten. Allerdings ist hier die Unsicherheit relativ hoch, da nur für das darin enthaltene Terbutryn eine Abschätzung möglich ist, für das ebenfalls enthaltene MIT kann keine Abschätzung gemacht werden. Die Freisetzung aus der Feidal-Farbe kann nicht abgeschätzt werden, hier wird die Unsicherheit auf 6 gesetzt. Anhand der ausgewaschenen Mengen ergibt sich die folgende Beurteilung (Tab. 16):

<sup>16</sup> Zum Vergleich: Die mittlere Regenzeit in Holland liegt bei 50 – 70 Stunden im Monat (königlich niederländisches meteorologisches Institut, 2004). Damit wäre eine Regenzeit von 1245 h im Mittel erst nach 25 Monaten erreicht.

Tab. 16: Berechnung der Indikatorwerte für die untersuchten Dachfarben für den Indikator Freisetzung

Farbe	Biozid	Maximal auswaschbare Menge [mg/m <sup>2</sup> ]	Beurteilung	Unsicherheit
Südwest	Terbutryn MIT	12 ?	2	4
MIPA	Carbendazim OIT	14 21 <sup>1</sup>	4	3
Emalux	Terbutryn Carbendazim	27 58	6	2
Feidal	MIT	?	?	6

<sup>1</sup> Berechnet aus der nach 24 h ausgewaschenen Menge Biozid aus den Glasplatten, d.h. die tatsächlich auswaschbare Menge liegt vermutlich höher

*Räumlich-zeitliche Reichweite*

Die Beurteilung der räumlich-zeitlichen Reichweite wird durch den Umstand erschwert, dass bei den Bioziden die Faktoren Abbaubarkeit und Mobilität in der Umwelt oft entgegengesetzt beurteilt werden müssten. So ist z.B. Terbutryn sehr persistent in der Umwelt allerdings aufgrund seiner guten Adsorption an organisches Material auch relativ wenig mobil. Dagegen hat MIT eine hohe Wasserlöslichkeit und wird sich deshalb eher mit der Wasserphase verteilen als im Boden oder Sediment haften zu bleiben, es besitzt jedoch auch eine geringe Halbwertszeit, so dass hierdurch die Reichweite verringert wird. Da für einige der Biozide nur wenige Daten vorliegen (siehe Anhang 3) ist für den Indikator räumlich-zeitliche Reichweite nur eine grobe Abschätzung möglich. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf. In Tab. 17 sind die vergebenen Indikatorwerte zu finden.

Tab. 17: Vergebene Indikatorwerte für die untersuchten Dachfarben für den Indikator räumlich-zeitliche Reichweite

Farbe	Biozid	Indikatorwert	Unsicherheit
Südwest	Terbutryn MIT	4	4
MIPA	Carbendazim OIT	5	4
Emalux	Terbutryn Carbendazim	5	3
Feidal	MIT	2	4

Der höchste Indikatorwert wird für die MIPA-Farbe vergeben, da sich in dieser Farbe zwei Aspekte vereinen. Das darin enthaltene OIT besitzt aufgrund seiner hohen Wasserlöslichkeit eine gute Mobilität. Dieses führt, trotz der Ergebnisse der Stabilitätstests, in welchen OIT auch in hohen Konzentrationen relativ schnell biologisch abbaubar war, zu einer hohen Einschätzung der räumlich-zeitlichen Reichweite des Biozids. Über den Abbau von OIT liegen keine Ergebnisse vor. Allerdings ergaben die eigenen Stabilitätsuntersuchungen, dass OIT auch in hohen Konzentrationen biologisch abbaubar ist. Gleichzeitig besitzt das ebenfalls enthaltene Carbendazim eine hohe Persistenz allerdings verbunden mit einer relativ geringen Mobilität. Da Carbendazim jedoch in Böden mit geringem Anteil an organischem Material eine höhere Mobilität besitzt und beide Stoffe in den terrestrischen Ökotoxizitätstest in natürlichem Boden eine gute Bioverfügbarkeit zeigten, erscheint der hohe Indikatorwert gerechtfertigt.

Der hohe Indikatorwert für die Emalux-Farbe erklärt sich aus der hohen Persistenz der beiden Biozide. Er wird trotz der relativ geringen Mobilität der Biozide vergeben, da es möglich ist, dass Carbendazim besonders in Böden mit geringem Anteil an organischem Material weniger stark an den Boden adsorbiert.

Die Südwest-Farbe wird mit einem etwas geringeren Indikatorwert eingeordnet, da das enthaltene MIT trotz einer sehr hohen Wasserlöslichkeit aufgrund der geringen Persistenz eine geringe räumlich-zeitliche Reichweite besitzt.

Diese geringe Reichweite ist auch die Begründung für die niedrige Einstufung der Feidal-Farbe.

*Bioakkumulation*

Über die Bioakkumulation der Biozide liegen nur wenige Daten für unterschiedliche Organismen vor. Für die Feidal-Farbe ergibt sich aufgrund der geringen Bioakkumulation ein sehr niedriger Indikatorwert. Der hohe Indikatorwert für die Emalux-Farbe ergibt sich aus den hohen Bioakkumulationsfaktoren für Terbutryn<sup>17</sup> und Carbendazim. Auch für die MIPA-Farbe wird aus diesem Grund ein hoher Indikatorwert vergeben. Die Südwest-Farbe wird aufgrund des geringen Anteils an MIT mit einem geringfügig niedrigeren Indikatorwert versehen (Tab. 18).

Tab. 18: Vergebene Indikatorwerte für die untersuchten Dachfarben für den Indikator Bioakkumulation

Farbe	Biozid	Indikatorwert	Unsicherheit
Südwest	Terbutryn MIT	5	3
MIPA	Carbendazim OIT	6	3
Emalux	Terbutryn Carbendazim	6	3
Feidal	MIT	2	3

Für alle Farben wird die Unsicherheit als mittel angesehen, da die BCF Werte jeweils nur aus einer Organismengruppe (Fisch oder Wasserlinse) kommen und stark schwanken.

*Biologische Aktivität*

Wie bereits aus den Ergebnissen der Ökotoxizitätstests deutlich wurde, unterscheiden sich die Biozide in ihrer Wirkung auf aquatische Organismen deutlich. Dementsprechend würden auch für die einzelnen Biozide sehr unterschiedliche Indikatorwerte vergeben werden. Dieses Bild relativiert sich jedoch etwas, wenn die Ergebnisse der Bodentests hinzugezogen werden. Während im Wasser eindeutig Terbutryn das aktivste Biozid ist, scheint im Boden OIT eine stärkerer Wirkung zu haben. Aus diesem Grund und da die Farben in den meisten Fällen Kombinationen der Biozide enthalten, wird die biologische Wirkung der Dachfarben aufgrund der darin enthaltenen Biozide relativ ähnlich eingeschätzt (Tab. 19). Der hohe Indikatorwert für die Emalux-Farbe ergibt sich aus der Kombination des stark für Algen und Pflanzen toxischen Herbizids Terbutryn mit dem im subletalen Bereich in sehr niedrigen Konzentrationen wirkenden Biozids Carbendazim. Die Feidal-Farbe wird aufgrund des Fehlens dieser beiden hochwirksamen Biozide niedriger eingestuft.

<sup>17</sup> Aufgrund des hohen logK<sub>OW</sub> Wertes (3,6) wird eine höhere Bioakkumulation in Tieren als in der untersuchten Wasserlinse vermutet.

Tab. 19: Vergebene Indikatorwerte für die untersuchten Dachfarben für den Indikator biologische Aktivität

Farbe	Biozid	Indikatorwert	Unsicherheit
Südwest	Terbutryn MIT	5	4
MIPA	Carbendazim OIT	5	3
Emalux	Terbutryn Carbendazim	6	1
Feidal	MIT	4	4

Da für Carbendazim und Terbutryn eine Reihe an Wirkdaten vorhanden ist, diese jedoch z.T. schwanken, wird für die Farben mit diesen Bioziden eine mittlere Unsicherheit angenommen. Für Farben mit den Bioziden MIT und OIT liegt die Unsicherheit etwas höher, da für diese Biozide weniger Daten vorliegen. Besonders für die Farben mit MIT wird eine höhere Unsicherheit angegeben, da für dieses Biozid nur Daten für Formulierungen vorliegen (siehe Tab. 6).

#### Unsicherheit

Anhand der Unsicherheiten bei den einzelnen Indikatoren wird der Indikator Unsicherheit für die einzelnen Farben wie in Tab. 20 dargestellt eingeschätzt.

Tab. 20: Vergebene Indikatorwerte für die untersuchten Dachfarben für den Indikator Unsicherheit

Farbe	Biozid	Indikatorwert
Südwest	Terbutryn MIT	4
MIPA	Carbendazim OIT	3
Emalux	Terbutryn Carbendazim	2
Feidal	MIT	5

Der hohe Unsicherheitsindikator für die Feidal-Farbe beruht vor allem auf der unbekanntem Freisetzung des MIT aus den Dachfarben und den mangelnden Informationen zum Umweltverhalten des Biozids. Für die Südwest-Farbe beruht der relativ hohe Indikatorwert auf der Unsicherheit bei der Beurteilung der räumlich-zeitlichen Reichweite und der biologischen Aktivität des MIT. Die geringere Unsicherheit für die MIPA Farbe erklärt sich aus den relativ sicheren Daten für die Freisetzung und für die biologische Aktivität. Die Beurteilung der Emalux-Farbe wird am sichersten eingeschätzt, vor allem da die biologische Aktivität der beiden Biozide Carbendazim und Terbutryn relativ sicher abgeschätzt werden kann.

#### Multidimensionale Risikoprofile

In Abb. 23 sind die multidimensionalen Risikoprofile der Dachfarben dargestellt.

Wie die Profile zeigen, gibt es deutliche Unterschiede zwischen den Farben. Besonders deutlich wird dieser Unterschied bei den Indikatoren räumlich-zeitliche Reichweite und Bioakkumulation. Hier schneidet die Feidal-Farbe besonders gut ab während die MIPA-Farbe und die Emalux-Farbe eine vergleichsweise schlechte Beurteilung bekommen. Ähnliches, jedoch nicht ganz so ausgeprägt, ergibt sich auch bei der biologischen Aktivität. In Bezug auf die Freisetzung ergibt sich dagegen ein etwas anderes Bild. Hier sticht besonders die Südwest-Farbe positiv heraus während die MIPA-Farbe und die Emalux-Farbe wiederum vergleichsweise schlecht abschneiden. Eine Beurteilung der Freisetzung der Feidal-Farbe ist aufgrund der hohen Unsicherheit nicht möglich.

## Gewässerbelastung durch den Eintrag von Bioziden aus Dachfarben - eine Risikoabschätzung

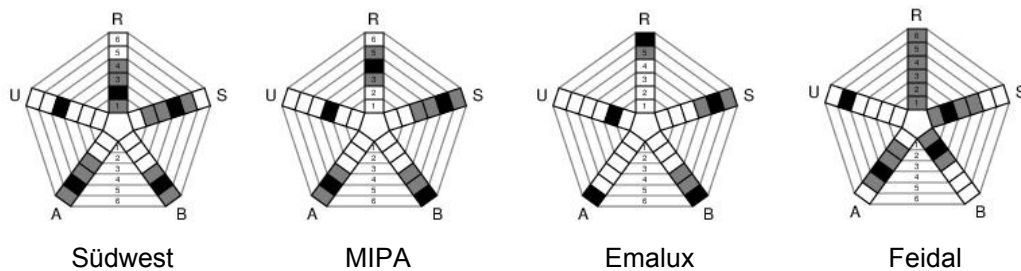


Abb. 23: Multidimensionale Risikoprofile der vier untersuchten Dachfarben. R: Freisetzung (release), S: räumlich-zeitliche Reichweite (spatiotemporal range), B: Bioakkumulation (bioaccumulation), A: biologische Aktivität (biological activity), U: Unsicherheit (uncertainty).

Insgesamt ergibt sich damit für die Emalux-Farbe aus der Sicht des Risikos für die Umwelt eine deutlich schlechtere Beurteilung als für die anderen Farben, gefolgt von der MIPA-Farbe. Besonders gut schneidet dagegen die Feidal-Farbe ab. Allerdings ist bei dieser Farbe die Unsicherheit auch besonders hoch.

### *Zusammenfassende Beurteilung des Risikos der Biozide aus den Dachfarben für die Umwelt*

Anhand der durchgeführten Risikoanalysen kann die Ausgangsfrage des Projektes relativ eindeutig beantwortet werden. Durch die untersuchten Dachfarben geht eindeutig aufgrund der Auswaschung der Biozide aus den Dachfarben ein Risiko für die Umwelt aus. Dieses Risiko besteht auch nach längerer Zeit immer dann, wenn nur ein leichter Niederschlag mit geringer Regenintensität fällt.

Trotz dieser eindeutigen Aussage gibt es Unterschiede zwischen den Farben, sowohl in der Höhe als auch in der Zeitdauer der Belastung für die Umwelt. Beides ist für die Emalux-Farbe am höchsten und für die MIPA-Farbe am geringsten wobei hier für die Feidal-Farbe keine Aussage gemacht werden kann.

Auch bei der allgemeineren multidimensionalen Risikoanalyse bestätigt sich das größere Risiko der Emalux-Farbe. Interessanterweise schneidet hier die MIPA-Farbe jedoch weniger gut ab. Dieses ist vor allem auf die relativ hohe räumlich-zeitliche Reichweite und die hohe Bioakkumulation der darin enthaltenen Biozide zurückzuführen. Für die Südwest-Farbe lässt sich anhand der Auswertungen erkennen, dass ihr Risikopotential deutlich gesenkt werden könnte, wenn anstelle des hochwirksamen Herbizids Terbutryn ein anderes, z. B. besser abbaubares Herbizid eingesetzt oder die Konzentration des Terbutryns in der Dachfarbe deutlich gesenkt würde.

Anhand der multidimensionalen Risikoprofile lässt sich die Nutzung der Feidal-Farbe im Vergleich zu den anderen Farben aus ökotoxikologischer Sicht am ehesten empfehlen. Dieses kann jedoch nur unter Vorbehalt geschehen, da für diese Dachfarbe die Datenlage weiterhin unzureichend ist. Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse sollten hier weitere Forschungsarbeiten durchgeführt werden.

Insgesamt kann anhand der Ergebnisse festgestellt werden, dass das Ziel des Projektes das Risiko von Bioziden in Dachfarben zu beurteilen und Informationen über die einzelnen Dachfarben bereitzustellen erfüllt wurde. Anhand der offenen Fragen zeigt sich jedoch auch, dass weitere Forschung notwendig ist um die Farben besser vergleichen und möglicherweise unerkannte Risiken aufdecken zu können.



## **Ausblick**

Die Ergebnisse des Projektes ermöglichten eine erste Einschätzung, ob durch die Verwendung von Bioziden in Dachfarben ein Risiko für die Umwelt entsteht. Da anhand der Ergebnisse relativ deutlich zu sehen ist, dass ein Risiko für die Umwelt bestehen kann, erscheint es sinnvoll an diese erste Einschätzung weitere Untersuchungen anzuschließen. Dabei sollte zunächst vor allem die bisher nur wenig zufriedenstellend beantwortete Frage der Auswaschung der Biozide MIT und OIT aus den Farben sowie ihr Abbauverhalten weiter untersucht werden. Besonders im Hinblick auf das bessere Abschneiden der Farben mit dem Biozid MIT in der multidimensionalen Risikoanalyse erscheinen hier weitere Untersuchungen sinnvoll.

Im Hinblick auf die während des Projektes notwendige Vereinfachung der Laboruntersuchungen zur Auswaschung der Biozide sollte in Zukunft versucht werden, die Auswaschung der Biozide realitätsnäher und in größerem Maßstab abzubilden. So könnte mit einem Versuch z. B. mit einem frisch gestrichenen Dach abgeschätzt werden, ob sich die Auswaschung aus einem bestrichenen Dachziegel deutlich von der von einer Glasplatte unterscheidet und wie sich die Auswaschung verhält, wenn die Farbe nicht ständig mit Wasser bedeckt ist sondern, wie auf dem Dach, regelmäßig mit Wasser beträufelt würde. Zur realitätsnäheren Erfassung der Exposition der Biozide wäre auch eine weitere Untersuchung des Umweltverhaltens der Biozide (insbesondere MIT und OIT) verbunden mit einer komplexeren Modellierung der Umweltkonzentrationen im Garten und im Oberflächengewässer (inkl. Sediment) wünschenswert. Diese Daten würden u.a. helfen, den zeitlichen Verlauf des Risikos der Dachfarben für die Umwelt genauer abschätzen zu können.

Neben diesen Untersuchungen ergaben sich während der Bearbeitung des Projektes weitere Fragestellungen deren Beantwortung lohnenswert erscheint. So wurden z.B. bisher die Metaboliten der Biozide nicht mit in die Risikobeurteilung mit einbezogen. Diese könnten u.U. das Risiko mit beeinflussen. Ein weiterer interessanter Aspekt wäre die Beurteilung des Risikos, welches von den Dachfarben während der Sanierung eines Daches, welches bereits gestrichen wurde, für Mensch und Umwelt ausgeht. Bei einer solchen Risikoabschätzung wäre z.B. das Verhalten der Biozide in der Umwelt mit abzuschätzen, wenn sie weiterhin in die Farbmatrix eingebunden sind. Hierdurch können beträchtliche Unterschiede z.B. in der Bioverfügbarkeit und im Abbau der Biozide entstehen.

## Zusammenfassung

Im Auftrag des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen wurde in der Zeit vom 01.12.2003 – 30.11.2004 eine Risikobeurteilung von Bioziden in Dachfarben durchgeführt mit dem Ziel, die Gewässerbelastung durch diese Biozide abschätzen zu können. Mit Hilfe des Projektes sollten Daten ermittelt werden, welche einen Vergleich des Risikos verschiedener Dachfarben ermöglichen. Informationen über das Risiko von Bioziden in Dachfarben allgemein sollten bereitgestellt werden.

Im Anschluss an eine ausführliche Recherche bei Dachfarbenherstellern und Anwendern wurden vier Farben der Firmen MIPA (WBS Dachfarbe), Feidal (Dachfarbe), Emalux (Dachanstrich) und Südwest (Dachfarbe) für die Untersuchungen ausgewählt. Mit Hilfe chemischer Analytik wurden die folgenden Biozide in den Dachfarben detektiert: 0,52 mg/g Octylisothiazolon (OIT) und 0,25 mg/g Carbendazim in der Farbe der Firma MIPA, 0,3 mg/g Methylisothiazolon (MIT) in der Farbe der Firma Feidal, 0,68 mg/g Terbutryn und 1,1 mg/g Carbendazim in der Farbe der Firma Emalux und 0,28 mg/g Terbutryn sowie 0,0065 mg/g MIT in der Farbe der Firma Südwest.

Mit den Farben wurden einfache Auswaschversuche vorgenommen, indem Glasplatten mit der Farbe bestrichen und in synthetisches Regenwasser gestellt wurden. In regelmäßigen Abständen wurde das Wasser ausgetauscht und analysiert. Mit Hilfe der so ermittelten Auswaschkinetiken der Biozide aus den Farben wurden die Konzentrationen der Biozide in dem Ablaufwasser eines Modelldaches und in einer Regentonne für verschiedene Regenintensitäten modelliert. Zusätzlich wurden Stabilitätsuntersuchungen für die Biozide in synthetischem und natürlichem Regenwasser durchgeführt. Für die Risikoanalyse wurde gleichzeitig die Wirkung der Biozide auf verschiedene aquatische und terrestrische Organismen untersucht. Die dabei untersuchten Organismen waren die Wasserlinse (*Lemna minor*), Kresse (*Lepidium sativum*), Bodenringelwürmer (*Enchytraeus albidus*) und Bakterien (Leuchtbakterien, *Vibrio fischeri*).

In der Risikoanalyse wurden drei verschiedene Fragestellungen betrachtet. So wurde untersucht, ob von den Bioziden aus den Dachfarben direkt nach der Sanierung ein Risiko ausgeht und es wurde abgeschätzt, wie lange nach der Sanierung ein Risiko für die Umwelt bestehen bleibt. Diese Abschätzungen wurden ergänzt durch eine allgemeinere Abschätzung des Risikos der Biozide aus den Dachfarben mit Hilfe einer multidimensionalen Risikoanalyse (Ranke, 2001).

Die Ergebnisse zeigen, dass von den Bioziden Carbendazim und Terbutryn aus den untersuchten Dachfarben der Firmen Emalux, MIPA und Südwest je nach Farbe und Biozid zwischen 12 und 58 mg/m<sup>2</sup> ausgewaschen werden können. Die Auswaschung verläuft zunächst schnell, geht dann jedoch sehr langsam gegen Null. Durch diese Auswaschung ergeben sich im Dachablaufwasser bei geringer Regenintensität (0,3 mm/h) Konzentrationen zwischen 9 und 1,5 mg/L der Biozide zu Beginn der Auswaschung. Die Konzentrationen in der Regentonne liegen etwas niedriger (0,9 – 5 mg/L).

Für die Biozide MIT und OIT konnte aus technische Gründen keine Auswaschkinetik bestimmt werden. Damit war auch eine Bestimmung der Konzentrationen im Dachablaufwasser und in der Regentonne nicht möglich. Ergebnisse eines Kurzzeitexperimentes ergaben jedoch, dass auch OIT in größeren Mengen ausgewaschen wird (4 mg/L im Dachablaufwasser, gemittelt über einen Zeitraum von 24 h).

Anhand der Wirkungsuntersuchungen wird deutlich, dass die Biozide in sehr unterschiedlichen Konzentrationen abhängig vom Testorganismus auf die Organismen wirken. Das Herbizid Terbutryn wirkte vor allem auf die Wasserlinse und die Kressekeimlinge (EC<sub>50</sub> 0,01 mg/L

bzw. 4,27 mg/kg) während das Fungizid in den meisten Tests bis zur Löslichkeitsgrenze keinen Effekt aufwies. OIT und MIT zeigten vor allem im Leuchtbakterien-Hemmtest und im Wasserlinsenwachstum-Hemmtest eine höhere Wirkung ( $EC_{50}$  1,12 bzw. 0,23 mg/l für MIT und 0,23 bzw. 0,98 mg/L für OIT).

Ein Vergleich mit Literaturdaten macht deutlich, dass bei den aquatischen Organismen die Regenbogenforelle besonders empfindlich auf die Biozide MIT, OIT und Carbendazim reagiert und Terbutryn bei verschiedenen Algen den höchsten Effekt zeigt. Für den Boden konnten nur eigene Daten verwendet werden.

Für die Abschätzung des Risikos nach der Dachsanierung wurden die niedrigsten  $EC_{50}$  Werte (Konzentration bei der 50% des Organismus geschädigt werden) mit den Konzentrationen im Dachablaufwasser bzw. in der Regentonne verglichen. Dabei zeigte sich, dass für alle Dachfarben die Konzentration der Biozide Carbendazim und Terbutryn im Dachablaufwasser bei geringer Regenintensität deutlich höher lag als die  $EC_{50}$  Werte der empfindlichsten aquatischen Organismen. Damit geht von dem Dachablaufwasser direkt nach der Sanierung bei einer geringen Regenintensität ein deutliches Risiko für die aquatische Umwelt aus. Für den Boden waren leider keine eindeutigen Abschätzungen möglich, hier besteht weiterer Forschungsbedarf.

Eine Analyse des Zeitverlaufs der Konzentration im Dachablaufwasser ergab, dass auch nach bis zu 52 Tagen Dauerregen im Dachablaufwasser bei geringer Regenintensität Konzentrationen gefunden werden, bei welchen 50% der empfindlichen Organismen einen Effekt zeigen. Bei hohen Regenintensitäten liegt die Konzentration der Biozide im Dachablaufwasser deutlich niedriger, so dass bei einem starken Regenfall bereits nach wenigen Regentunden die Konzentration im Dachablaufwasser soweit abgenommen hat, dass sie im Bereich der  $EC_{50}$  Werte für die empfindlichsten Organismen liegt. Sowohl bei der Beurteilung des Risikos der Biozide für die Umwelt direkt nach der Sanierung als auch bei der Beurteilung des zeitlichen Verlaufs bewirken die Farben der Firma Emalux und Südwest die höchsten Belastungen für die Umwelt, die Farbe der Firma MIPA stellte ein geringeres Risiko dar. Eine Risikobeurteilung der Farbe der Firma Feidal konnte leider nicht erfolgen, da für das darin enthaltene MIT keine Expositionsabschätzung vorgenommen werden konnte.

Die Abschätzung der Farben mit Hilfe der multidimensionalen Risikoanalyse ergab ein leicht anderes Bild. Hier schnitt besonders die Farbe der Firma Feidal gut ab, Südwest zeigte ein relativ gutes Bild und die MIPA Farbe erzielte deutlich schlechtere Ergebnisse. Die Farbe der Firma Emalux ergab auch hier die schlechtesten Ergebnisse.

Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen, dass von biozidhaltigen Dachfarben durch die Auswaschung der Biozide und ihre Freisetzung in die Umwelt ein Risiko für die Umwelt ausgeht. Sie machen auch deutlich, dass durch die gezielte Auswahl einer besser beurteilten Farbe das Risiko verringert werden kann.

Aufgrund der Ergebnisse des Projektes ergeben sich Anschlussfragen die besonders die Auswaschung der Biozide MIT und OIT und das Umweltverhalten aller Biozide betreffen.

## Literatur

- U.S.Environmental Protection Agency (2004): <http://www.epa.gov/ecotox/>.
- U.S.Environmental Protection Agency (2004): <http://www.ipmcenters.org/Ecotox/DataAccess.cfm>.
- Arrata, J. A., Rodriguez, P. & Martinez-Madrid, M. (2002): Effects of three chemicals on the survival and reproduction of the oligochaete worm *Enchytraeus coronatus* in chronic toxicity tests. *Pedobiologia* 46: 136-149
- DECHEMA. (1995): Biologische Testmethoden für Böden. 4. Bericht des interdisziplinären Arbeitskreises "Umweltbiotechnologie - Boden"; Ad-hoc-Arbeitsgruppe "Methoden zur toxikologischen/Ökotoxikologischen Bewertung von Böden.
- Doose, C., Szaleniec, M., Behrend, P., Müller, A. & Jastorff, B. (2004): Chromatographic behaviour of pyriithiones *Journal of Chromatography A*. *Journal of Chromatography A* 1052 (1-2): 103-110
- Drost, W., Backhaus, T., Vassilakaki, M. & Grimme, L. H. (2003): Mixture toxicity of s-triazines to *Lemna minor* under conditions of simultaneous and sequential exposure. *Fresenius Environmental Bulletin* 12 (6): 601-607
- EU (1998): Directive 98/8/EC of the European parliament and of the council concerning the placing of biocidal products on the market. *Official Journal of the European Communities* L 123/ 24.4.98: 1-63
- EU (1999): Directive 1999/45/EC of the European parliament and of the council concerning the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the member states relating to the classification, packing and labelling of dangerous preparations. *Official Journal of the European Communities* L200/30.7.1999: 1-68
- Ihaka, R. & Gentleman, R. (1996): R: A language for data analysis and graphics. *Journal of Computational and Graphical Statistics* 5 (3): 299-314
- Jacobson, A. & Williams, T. M. (2000): The environmental fate of isothiazolone biocides. *CHIMICA OGGI* 18: 105-108
- Mathes, K. (1997): Ökotoxikologische Wirkungsabschätzung: Das Problem der Extrapolation auf Ökosysteme. *Zeitschrift für Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* 9 (1): 17-23
- Menge, D. (2001): Biozidemissionen aus Dach- und Fassadenfarben - Kurzbeitrag 132, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Jahresbericht 2001.
- Ranke, J., Grimmer, C., Stock, F., Werner, K. (1999): UFT\_SAR database, accessed November 2004, [http://eckehaat.uft.uni-bremen.de/UFT\\_SAR](http://eckehaat.uft.uni-bremen.de/UFT_SAR)
- Ranke, J. (2001): Ecotoxicological Risk Profiles of Chemicals - Concept and Application to Antifouling Biocides. University of Bremen,
- Ranke, J. & Jastorff, B. (2002): Risk comparison of antifouling biocides. *Fresenius Environmental Bulletin* 11 (10a): 769-772
- Römbke, J. (2003): Ecotoxicological laboratory tests with enchytraeids: A review. *Pedobiologia* 47: 607-616

## **Gewässerbelastung durch den Eintrag von Bioziden aus Dachfarben - eine Risikoabschätzung**

Sanusi, A., Wortham, H., Millet, M. & Mirabel, P. (1996): Chemical composition of rainwater in eastern France. *Atmospheric Environment* 30 (1): 59-71

U.S. Environmental Protection Agency (2004): <http://www.epa.gov/ecotox/>.

VdL (2000): VdL-RL 01 (2.Revision) Richtlinie zur Deklaration von Inhaltsstoffen in Bautenlacken, Bautenfarben und verwandten Produkten - VdL-Richtlinie Bautenanstrichstoffe. In: Verband der Lackindustrie e.V. Frankfurt (Main).

# Anhang 1

## Listen von verfügbaren Biozidgemischen und Dachfarben

Auf dem Markt verfügbare Biozidgemische

Produkte Thor GmbH

Produkt	Beschreibung	Einsatzmenge in %
ACTICIDE® EPW	wässrige Dispersion aus subst. Phenylharnstoff, 2-(Methoxycarbonylamino)-benzimidazol und 2-Octylisothiazolin -3- on	0,25 - 2,00
ACTICIDE® EPS	Kombination aus 2,4- Diamino -6- methylthio -1,3,5- triazinderivat, 2- (Methoxycarbonylamino) -benzimidazol und 2- Octylisothiazolin -3- on als lösungsmittelhaltige Paste	0,25 - 2,00
ACTICIDE® MKA	wässrige Dispersion aus S-Triazin-Derivat und Heterocyclen	0,25 - 2,00
ACTICIDE® MKC	wässrige Dispersion aus S-Triazin-Derivat und Heterocyclen	0,25 - 2,00
ACTICIDE® MKE	wässrige Dispersion aus Carbamat und Heterocyclen	0,25 - 2,00
ACTICIDE® EP	Kombination aus subst. Phenylharnstoff, 2- (Methoxy-carbonylamino) -benzimidazol und 2- Octylisothiazolin -3- on als Pulver oder lösungsmittelhaltige Paste	0,25 - 2,00
ACTICIDE® EPL	wässrige Dispersion aus 2,4- Diamino -6- methylthio -1,3,5- triazinderivat und 2- (Methoxycarbonylamino) -benzimidazol	0,20 - 3,00
ACTICIDE® EW-Paste	wässrige Dispersion aus 2- (Methoxycarbonylamino) -benzimidazol und 2- Octylisothiazolin -3- on	0,25 - 2,00
ACTICIDE® 45	Konzentrat aus 2- Octylisothiazolin -3- on in glykolischer Lösung	0,10 - 0,50
ACTICIDE® CF	2- Octylisothiazolin -3- on und 2,4- Diamino -6- methylthio -1,3,5- triazinderivat in glykolischer Lösung	0,20 - 3,00
ACTICIDE® CS	2- Octylisothiazolin -3- on in glykolischer Lösung	0,30 - 3,00
ACTICIDE® EC	2- Octylisothiazolin -3- on und 2- (Methoxycarbonylamino) -benzimidazol in glykolischer Lösung	0,50 - 3,00
ACTICIDE® OTW	2- Octylisothiazolin -3- on als wässrige, lösungsmittelfreie Emulsion	0,25 - 3,00
ACTICIDE® OTW 8	2- Octylisothiazolin -3- on als wässrige, lösungsmittelfreie Emulsion	0,04 - 3,00
ACTICIDE® IPS 15	glykolische Iodcarbammat-Formulierung	0,10 - 5,00
ACTICIDE® IPW 50	wässrige Iodcarbammat-Formulierung	0,05 - 2,00
ALGON P	substituierter Phenylharnstoff als Pulver oder lösungsmittelhaltige Paste	0,05 - 0,40 bzw. 0,10 - 1,00
ALGON	2,4- Diamino -6- methylthio -1,3,5- triazinderivat	0,05 - 0,40 bzw. 0,10

**Gewässerbelastung durch den Eintrag von Bioziden aus Dachfarben - eine Risikoabschätzung**

PS KONSERVAN ZS	als Pulver oder wässrige Paste 2- (Methoxycarbonylamino) -benzimidazol	- 1,00 0,05 - 1,00
KONSERVAN ZSG	glykolische Paste auf Basis 2- (Methoxycarbonylamino) -benzimidazol	0,05 - 1,00
KONSERVAN ZSW	wässrige Dispersion auf Basis 2- (Methoxycarbonylamino) -benzimidazol	0,05 - 1,00

*Produkte Schülke & Mayr*

Parmetol® CF 10:	Zinc pyrithione ; Triazine derivative
Parmetol® CF 30:	Zinc pyrithione ; Triazine derivative ; Octylisothiazolone
Parmetol® DF 14:	Carbendazim ; Diuron
Parmetol® DF 17:	Octylisothiazolon ; Carbendazim
Parmetol® DF 18:	Octylisothiazolone ; Carbendazim derivative ; CMI/ MI
Parmetol® DF 19 forte:	Carbendazim ; Diuron
Parmetol® DF 24:	Carbendazim ; Triazine derivative
Parmetol® DF 27:	Zincpyrithione ; Carbendazim ; Triazine derivative
Parmetol® DF 28:	Octylisothiazolone ; Carbendazim ; Diuron
Parmetol® S 15:	Dichlorooctylisothiazolone

*Liste mit Dachfarben, für die von den Herstellern Informationen bereitgestellt wurden*

<b>Firma</b>	<b>Farbprodukt Name</b>	<b>Biozid</b>	<b>Menge</b>
<i>MIPA GmbH</i>	WBS Dachfarbe	2-octyl-2H-isothiazol-3-on	<1%
<i>Feidal</i>	Dachfarbe	kombi. Harnstoffderivat und Methylisothiazolinon	0,30%
<i>Imparat</i>	Imo-Roof Grund LF	Konservierungsmittel	Nicht bekannt
<i>Imparat</i>	Imo-Roof Dachfarbe	Konservierungsmittel	Nicht bekannt
<i>Südwest</i>	Dachfarbe	Diuron	0,05%
<i>Sika Deutschland</i>	Sikagard Elastocolor 675W	1,2-Benzisothiazol-3(2H)-on, Methylisothiazolinon	<0,004%
<i>Emalux</i>	Dachanstrich	<i>Acticid EPL (Thor GmbH)</i> 2,4-diamino-6-methylthio-1,3,5-triazinderivat 2-(methoxy-carbonylamino)-benzimidazol	0,2-3,0%

## Anhang 2 - Methodenbeschreibung

### Chemische Analytik

**Methode:** HPLC/DAD zur Bestimmung der Biozide in wässriger Lösung  
(Limnologisches Institut Dr. Nowak)

*Säule:* 250x4 mm NUCLEOSIL 120-5 C18  
*Eluent A:* Acetonitril  
*Eluent B:* Wasser  
*Gradient:* in 8 Min. von 10% Acetonitril auf 90% Acetonitril, 4 Min. halten (Fluss 1 ml/Min.)  
*Festphasenextraktion:* Anreicherung von bis zu einem Liter über eine Polystyrol/Divinylbenzol-Festphase  
 Für MIT war keine Festphasenextraktion möglich, hier wurde eine Anreicherung über eine Einengung der wässrigen Lösung vorgenommen  
*Kalibrierung:* Aufgrund anfänglich fehlender Standards wurde zunächst eine 5 Punkte Kalibrierung mit wässrigen Verdünnungen der methanolischen Extrakte durchgeführt und diese anschließend mit den entsprechenden Standards abgeglichen

**Besonderheiten:**

*Bestimmungsgrenzen der Biozide in wässriger Lösung ohne bzw. mit Anreicherung:*

	<i>Ohne Anreicherung</i>	<i>mit Anreicherung</i>
<i>Methyisothiazolon:</i>	0,01 mg/L	0,0005 mg/L
<i>Octylisothiazolon:</i>	0,05 mg/L	0,0005 mg/L
<i>Carbendazim:</i>	0,01 mg/L	0,0005 mg/L
<i>Terbutryn:</i>	0,01 mg/L	0,0005 mg/L

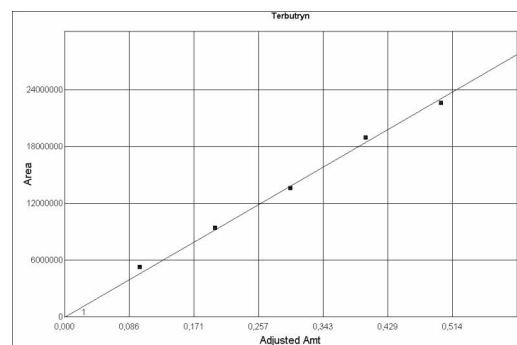
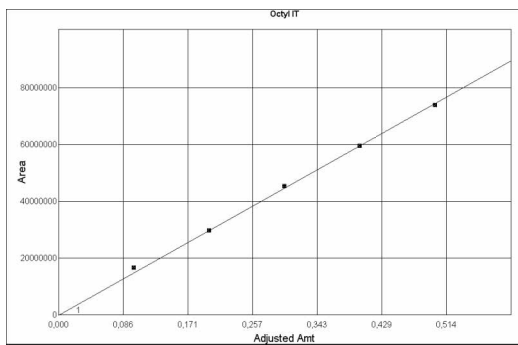
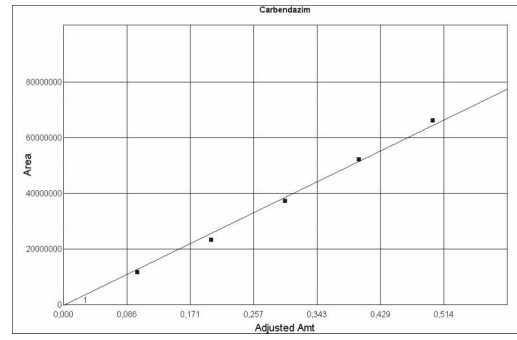
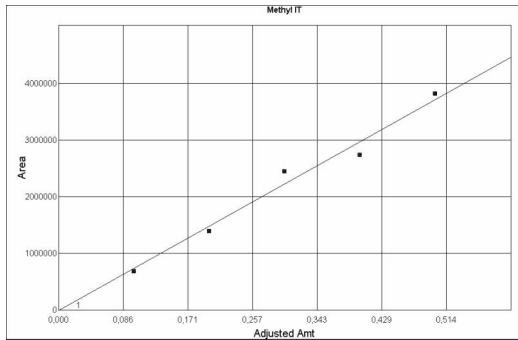
*Wiederfindungsraten der Biozide in der Festphasenextraktion*

<i>Methyisothiazolon:</i>	---
<i>Octylisothiazolon:</i>	89,9%
<i>Carbendazim:</i>	85,8%
<i>Terbutryn:</i>	102,2%

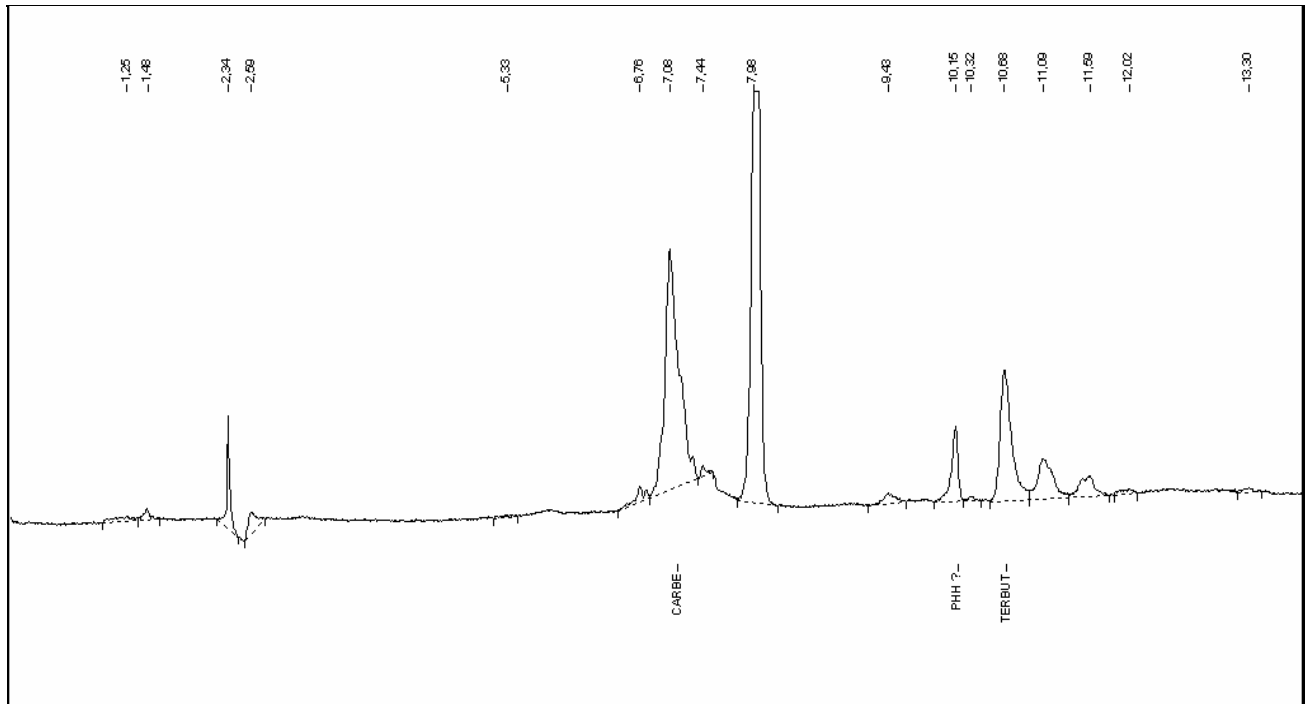
Für MIT ist keine Anreicherung möglich



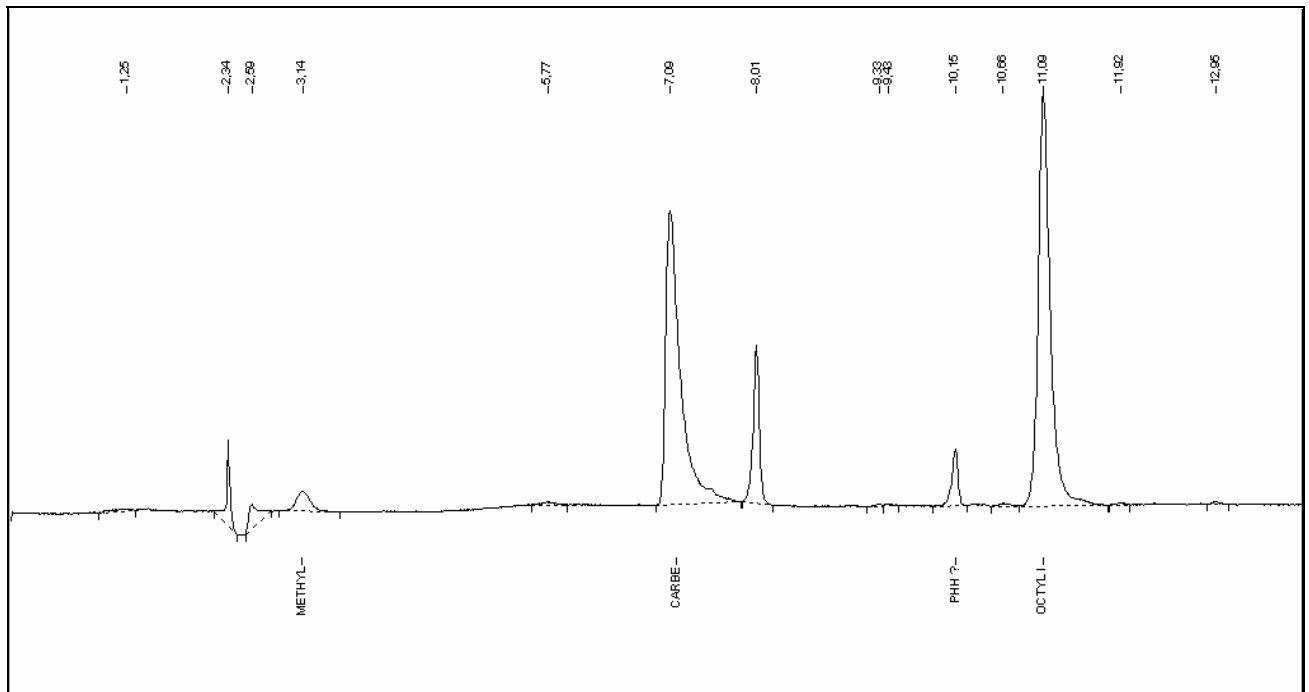
*Kalibriergeraden:*



Beispielchromatogramme:



Beispielchromatogramm von Carbazim und Terbutryn, 230 nm



Beispielchromatogramm von Carbazim, MIT und OIT, 280 nm

## Expositionsuntersuchungen

### Methode: Auswaschung von Bioziden aus Dachfarben (UFT)

#### Durchführung:

Die Glasplatten und Glaskammern wurden mit Chromschwefelsäure gereinigt. Anschließend wurden die Glasplatten mit den Farben bestrichen. Nach einer Trocknung von 24 h bei 45 °C wurden die bestrichenen Platten in die Kammern gestellt und mit 1 Liter synthetischem Regenwasser bedeckt. Für jede Farbe wurden zwei parallele Ansätze durchgeführt. Ein Deckel verringerte die Verdunstung. Durch einen Schüttler wurde die Bildung einer Diffusionsschicht minimiert. Zu jedem Messzeitpunkt wurde das Wasser vorsichtig entnommen und die Glasplatten für 24-48 h an der Luft getrocknet. Der Beprobungszeitpunkt richtete sich nach den gemessenen Biozidkonzentrationen. Insgesamt betrug die Versuchsdauer 40 Tage wobei die Platten 600 Stunden mit Wasser bedeckt waren. Aus organisatorischen Gründen lag zwischen der Probennahme und der chemischen Analytik ein Zeitraum von bis zu zwei Monaten.

Für die Farben der Firmen Feidal und MIPA wurde zusätzlich ein Kurzzeitexperiment mit einem Ansatz pro Farbe durchgeführt, in welchem die Platten für 24 h mit synthetischem Regenwasser bedeckt wurden und direkt anschließend die Konzentration der Biozide bestimmt wurde.

#### Erläuterungen:

##### *Versuchsaufbau:*

Um eine Auswaschung der Biozide aus den Dachfarben realitätsnah zu untersuchen, wäre ein Versuchsaufbau ideal, bei dem beschichtete Dachziegel leicht mit Regenwasser berieselt werden. Für den Labormaßstab ist ein solcher Aufbau nicht geeignet, da hierdurch große Wassermengen mit geringen Biozidkonzentrationen anfallen würden und eine Adsorption der Biozide an Schläuche und Pumpen nicht verhindert werden könnte. Aus diesem Grund wurde (nach Rücksprache mit Dachfarbenherstellern) der oben beschriebene semi-statische Aufbau gewählt. Aufgrund dieses Aufbaus musste auf die Verwendung von Dachziegeln verzichtet werden, da ansonsten eine Resorption der Biozide an die Unterseite der porösen Dachziegel die Ergebnisse verfälscht hätte.

##### *Verwendung von synthetischem Regenwasser*

Da Regenwasser einen niedrigeren pH-Wert besitzt als normales Leitungswasser und z.B. die Wasserlöslichkeit der Biozide pH-Wert abhängig sein kann, wurde für die Versuche synthetisches Regenwasser verwendet. Das Regenwasser wurde in Anlehnung an Messungen von Sanusi et al. (1996) zu Ionenkonzentrationen im Regenwasser wie folgt hergestellt. Der pH-Wert des Wassers lag bei pH 4,4.

Zusammensetzung des synthetischen Regenwassers	
Eingesetztes Salz	Konzentration (µmol/L)
MgCl <sub>2</sub> * 6H <sub>2</sub> O	9,17
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17,33
(NH <sub>4</sub> ) * 2SO <sub>4</sub>	38,33
HNO <sub>3</sub>	52,50
KCl	23,33

Synthetisches Regenwasser wurde verwendet, um einen in natürlichem Regenwasser möglichen biologischen Abbau weitestgehend zu vermeiden.

##### *Auswertung*

Für die Auswertung der Ergebnisse wurden die gemessenen Konzentrationen in die jeweils pro m<sup>2</sup> ausgewaschene Biozidmenge umgerechnet. Die ausgewaschene Biozidmenge pro m<sup>2</sup> wurde kumulativ gegen die Versuchszeit aufgetragen. Dabei wird als Auswaschungszeit nur die Zeit angegeben, in welcher die Glasplatten mit Wasser bedeckt waren.

**Methode:** **Abbau von Bioziden in wässriger Lösung**  
(UFT/Limnologisches Institut Dr. Nowak)

**Durchführung:**

*Abbau in synthetischem Regenwasser*

Für die Messungen wurden für MIT (4 mg/L) und OIT (10 mg/L) Lösungen der Biozide in synthetischem Regenwasser angesetzt und dem Tageslicht ausgesetzt. In einem Zeitraum von vier Monaten wurden Konzentrationsmessungen durchgeführt. Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit konnten für Terbutryn und Carbendazim keine hochkonzentrierten Lösungen hergestellt werden. Deshalb wurde ihr Abbau kontrolliert, indem alte Proben aus den Auswaschversuchen zum Ende des Auswaschversuches erneut analysiert wurden.

*Abbau in natürlichem Regenwasser*

Der Abbau in natürlichem Regenwasser wurde für die ersten Proben der Auswaschversuche bestimmt, da hier die Biozidkonzentrationen am höchsten lagen. Hierzu wurde das Wasser mit den ausgewaschenen Bioziden mit natürlichem Regenwasser gemischt und der Abbau über einen Monat bestimmt. Da in den Proben bereits zu Beginn der Abbauversuche nur Carbendazim und Terbutryn nachgewiesen werden konnte, liegen für MIT und OIT keine Ergebnisse vor. Die Abbaukinetik für Terbutryn und Carbendazim wurde mit Hilfe der Auswaschproben aus den Farben Emalux (Terbutryn und Carbendazim) und Südwest (Terbutryn) bestimmt.

**Erläuterung:**

*Versuchsaufbau:*

Die Messung des Abbaus in synthetischem Regenwasser diente zur Überprüfung, ob während der Auswaschung im Auswaschversuch und während der Lagerung der Proben bis zur chemischen Analytik ein Abbau der Biozide stattfinden kann. Erst wenn die Biozide während eines Zeitraums von zwei Monaten (maximaler zeitlicher Abstand zwischen Probennahme und Analytik) stabil waren, konnten die Auswaschdaten als valide angesehen werden. Mit dem Experiment zum Abbau in natürlichem Regenwasser sollte dagegen der biologische Abbau durch Organismen in der Regentonne (Bakterien, Flagellaten etc) ermittelt werden.

**Methode:** Modellierung der Biozidkonzentrationen im Dachablaufwasser und in einer Regentonne (UFT)

**Durchführung:**

Ausgehend von den Ergebnissen der Auswaschversuche wurde der Verlauf der Biozidkonzentration im Dachablaufwasser abgeschätzt. Hierbei wurden verschiedene Regenintensitäten zugrunde gelegt, um die Variabilität der Ergebnisse in Abhängigkeit von diesem Parameter zu veranschaulichen. Weiterhin wurde der Konzentrationsverlauf in einer an das Dachablaufwasser angeschlossenen Regentonne abgeschätzt.

**Erläuterung:**

Die kumulativen Auswaschungskurven (s.o.) wurden zunächst durch eine einfache Exponentialfunktion der Form  $m_{\text{kum}} = m_{\text{max}} * (1 - \exp(-k t))$  beschrieben. Wesentlich bessere Ergebnisse konnten dann durch die Summe zweier solcher Funktionen erzielt werden. Der Vergleich der Summe aus  $m_{\text{max},1}$  und  $m_{\text{max},2}$  mit der analytisch in den Farben bestimmten Menge zeigte, dass die langfristig durch ein großes Volumen Wasser eluierte Menge bis zu doppelt so groß sein kann wie die Menge, die durch Extraktion mit einem kleinen Volumen Methanol erfasst wird.

Für die Dachfläche, die einen Dachablauf speist, wurde ein Wert von  $80 \text{ m}^2$  bei einem Neigungswinkel von  $45^\circ$  angenommen. Für die Abschätzung der Konzentration im Dachablauf wurde angenommen, dass die pro Zeit ausgewaschene Biozidmenge von der Regenintensität unabhängig ist. Für die Konzentration ergeben sich jedoch stark von der Regenintensität abhängige Werte, weil die ausgewaschene Menge je nach Regenintensität in sehr unterschiedlichem Maße verdünnt wird.

Der Verlauf der Konzentration in einer 100 L Regentonne wurde durch eine Differentialgleichung beschrieben. Ausgehend von einer Startkonzentration der Biozide von Null wurde diese Differentialgleichung numerisch integriert. Der Input term wurde durch Ableitung der gefitteten kumulativen Auswaschungskurve (s.o.) gebildet, der Output term durch den Austrag durch überlaufendes Dachablaufwasser. Die verwendeten R-Skripte werden auf Anfrage gern zur Verfügung gestellt.

## Wirkungsuntersuchungen

**Methode:** Literaturrecherche (UFT)

**Durchführung:**

In den folgenden Datenbanken wurden nach Daten zur Wirkung der Biozide auf aquatische und terrestrische Organismen gesucht:

*ECOTOX Datenbank der US EPA* (umfangreiche Faktendatenbank)

*Pestiziddatenbank EXTONET* (detaillierte Datenbank für Pestizide)

*Chemikaliendatenbank Chemfinder* (Faktendatenbank mit Links zu vielen anderen Faktendatenbanken)

*Biological Abstracts* (umfangreiche Literaturdatenbank zu biologischen Themen)

Die gefundenen Daten wurden in die Kategorien Algen, Crustaceen, Fisch (aquatisch) und Invertebraten, Pflanzen (terrestrisch) eingeteilt.

**Erläuterung:**

Nur Daten mit validen EC<sub>50</sub> oder NOEC Werten wurden verwendet. Da in der ECOTOX Datenbank in vielen Fällen der Hinweis gegeben wurde, dass es sich bei den getesteten Stoffen um Formulierungen handelt, wurde im Zweifelsfall die Primärliteratur (u.a. die Pesticide Ecotoxicity Database, 2004 der US EPA) hinzugezogen. Bei einer Biozidkonzentration von >90% wurden diese Daten mit in die Auswertung einbezogen. Lagen für einen Organismus verschiedene Daten vor wurden die niedrigsten Werte berücksichtigt.

**Methode:** **Wasserlinsenwachstum-Hemmtest**  
(in Anlehnung an DIN EN ISO 5667-16 (1998))

**Durchführung:**

Die eingesetzten Wasserlinsen (*Lemna minor*) stammen aus einer synchronisierten Zucht (Department of Agricultural Science, The Royal Veterinary and Agricultural University (KVL), Taastrup (Dänemark))

*Lemna-Zucht:*

Die Lemnapflanzen wurden bei konstanter Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Lichtverhältnissen (25°C, 85% Luftfeuchtigkeit, 4500 Lux Lichtstärke) in einem Pflanzenzucht-Klimaschrank (Firma Sanyo) gehalten.

Alle 7 bis 10 Tage wurden aus der Stammkultur 2-3 Fronds unter der Sterilbank in 250 ml Enghals-Erlenmeyerkolben mit sterilem Steinberg-Medium überimpft. 6 Tage vor dem Versuch wurde eine Vorkultur angesetzt, indem pro Erlenmeyerkolben 10 gesunde Pflanzen mit 2-3 Fronds in 150 ml Steinberg-Medium überführt wurden. Zwei Tage vor Testbeginn wurden die Wasserlinsen erneut in frische Nährlösung überführt.

*Testdurchführung:*

Eine Verdünnungsreihe der Biozide in bidestilliertem Wasser wurde hergestellt und pro Erlenmeyerkolben 50 ml der Biozidlösung mit 50 ml eines doppelt konzentrierten Steinberg-Mediums versetzt. Für jede Verdünnungsstufe wurden drei Replikate und für die Kontrollen sechs Replikate angesetzt. In jedes Gefäß wurden vier Pflanzen mit je drei Fronds eingesetzt. Die Testgefäße wurden in der Pflanzenzuchtkammer für 7 Tage  $\pm$  2 Stunden unter den oben genannten Bedingungen inkubiert.

Zur Auswertung wurde die Anzahl der Fronds in jedem Ansatz gezählt und im Vergleich zur Kontrolle dargestellt. In den Ansätzen mit der höchsten Konzentration wurde der pH-Wert kontrolliert. Für MIT und OIT wurde ein Range-finding und ein eingegrenzter Test durchgeführt, für Carbendazim und Terbutryn entfiel das Range-finding aufgrund von Vorinformationen aus der Literatur.

**Methode:** **Leuchtbakterien-Hemmtest**  
(nach ISO 11348-2 (1998))

**Durchführung:**

Als Testorganismus wurden flüssiggetrocknete Leuchtbakterien des Stammes *Vibrio fischeri* NRRL-B- 11177 von Dr. Lange GmbH. (Lagerung bei  $-18^{\circ}\text{C}$ ) verwendet. Der Test wurde nach Anleitung der Hersteller durchgeführt. Pro Testdurchlauf wurden jeweils eine unkontaminierte Kontrolle (Bakteriensuspension mit Phosphatpuffer Lösung), eine NaCl-Positivkontrolle (7,5% NaCl Lösung), sowie 8 Verdünnungsproben einer Testsubstanz getestet. Von jeder Probe wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt. Stammlösungen der zu testenden Biozide wurden in Phosphatpuffer (0,02 M, pH 7,0, in 2% NaCl) angesetzt und eine Verdünnungsreihe in Phosphatpuffer hergestellt. Die Verdünnungsreihe wurde 10 Min. im Thermoblock (LUMIStherm, Dr. Lange GmbH, Düsseldorf) temperiert.

Die Leuchtbakterienkonserven wurden aufgetaut (mit 500  $\mu\text{l}$  Reaktivierungslösung) und für 15 Min. inkubiert, anschließend in die Testgefäße gegeben und weitere 15 Min. inkubiert. Dann wurde zunächst das Ausgangsleuchten der Bakterien ermittelt und 500  $\mu\text{l}$  Probelösung dazu pipettiert. Nach 30 Min. Inkubation bei  $15^{\circ}\text{C}$  im Thermoblock wurde die Leuchtintensität in allen Küvetten nochmals gemessen und somit das Endleuchten ermittelt und die prozentualen Hemmwirkungen berechnet. Der Messvorgang wurde im LUMIStox 300-Gerät (Dr. Lange GmbH) durchgeführt. Durch eine Überprüfung des pH-Wertes der Stammlösungen wurde sichergestellt, dass kein Einfluss des pH-Wertes auf die Lumineszenz der Leuchtbakterien vorliegt.

Jede Substanz wurde zweimal mit jeweils neu angesetzten Stammlösungen getestet.



**Methode: Pflanzenwachstum-Hemmtest**  
(nach ISO 11269-2 (1995))

**Durchführung:**

Als Testpflanze wurde die dikotyle Kresse (*Lepidium sativum* L.) verwendet. Eine Verdünnungsreihe der Biozide in bidestilliertem Wasser wurde angesetzt und die Lösungen in entsprechende Mengen Standardboden (Lufa 2.2) eingemischt. Pro Testansatz wurden 300 g Trockengewicht des Bodens in die Testgefäße gegeben (Blumentöpfe aus Plastik, Ø 10 cm, Höhe: 8 cm inkl. Plastik-Blumentopfuntersetzer Ø 12 cm). Pro Ansatz wurden 10 Kressesamen leicht in den Boden eingedrückt.

Die Ansätze wurden für zwei Wochen in einem Phytotron (20 °C, 16 h/Tag Rhythmus, Lichtintensität 7000 lux) gehalten und dreimal die Woche der Wassergehalt kontrolliert und im Bedarfsfall korrigiert. Nach zwei Wochen wurde die Anzahl der Keimlinge gezählt und die Trockenmasse der oberirdischen Pflanzenteile (Spross und Blätter) bestimmt. Die Ergebnisse wurden im Vergleich zu den Kontrollen angegeben.

**Erläuterung:**

Der verwendete Boden LUFA 2.2 ist ein Standardboden für ökotoxikologische Untersuchungen. Er entspricht einem Ackerboden mit einem relativ geringen Anteil an organischem Material und ist wie folgt charakterisiert:

Anteil organisches Material:	2,26 +/- 0,12%
PH-Wert:	5,8 +/- 0,3
Kationenaustauschkapazität:	11 +/- 2
Korngrößenverteilung:	77% 0,05 – 2 mm
Bodentyp:	lehmiger Sand
Wasserhaltekapazität:	48,6 +/- 4,1 g/100g

**Methode:** **Enchytraeen-Mortalitätstest**  
(in Anlehnung an ISO/DIN 16387 (2004))

**Durchführung:**

Testorganismus ist *Enchytraeus albidus*.

Die Testsubstanzen wurden als wässrige Lösung in den Standardboden (LÜFA 2.2) eingebracht und der Wassergehalt des Bodens auf 50% der maximalen Wasserhaltekapazität eingestellt. Jede Konzentrationsstufe wurde in 3 Replikaten getestet. Zusätzliche Testgefäße wurden für die chemische Analyse (Wassergehalt; pH (0,1 M CaCl<sub>2</sub>)) bereitgestellt. Die Testgefäße (Ø 6 cm, Höhe: 11 cm) wurden mit feuchtem Boden (25 g pro Ansatz) befüllt und jeweils 10 adulte (erwachsene) Organismen eingesetzt. Die Testgefäße wurden im Klimaschrank bei 20 ± 1 °C, 16:8 h Tag-Nacht-Rhythmus inkubiert. Als Nahrungsquelle dienten zerkleinerte Haferflocken (Köln Flocken, kernig). Die Gefäße wurden zweimal pro Woche gelüftet und der Wassergehalt einmal pro Woche überprüft und ggf. ausgeglichen. Nach 21 Tagen wurde die Anzahl der überlebenden Enchytraeen bestimmt und die Tiere entfernt. Ein Einfluss des pH-Wertes auf die Ergebnisse wurde durch eine pH-Wert Messung des Bodens in einer CaCl<sub>2</sub> Lösung (0,01 M) ausgeschlossen.

**Erläuterung:**

Der Test war ursprünglich als Reproduktionshemmtest angelegt. Hierzu werden die adulten Tiere nach 21 Tagen aus den Testgefäßen entfernt und nach weiteren 21 Tagen die Proben mit Bengal-Rosa (5% in Ethanol) angefärbt und die Anzahl juveniler Organismen ermittelt.

Die Ergebnisse der Zählung der Juvenilen ergab jedoch bei einer ersten Testdurchführung eine starke Variabilität und bei der zweiten Testdurchführung lag die Reproduktion in den Kontrollen sehr niedrig, so dass auf eine Auswertung der Wirkung der Biozide auf die Reproduktion verzichtet wurde.

**Methode:** **Auswertung der Ökotoxizitätstests (UFT)**

**Durchführung:**

Die Originaldaten der Ökotoxizitätstests wurden auf die Kontrollen bezogen und so zwischen 0 und 1 skaliert (0 = 0% der Kontrolle, 1 = 100% der Kontrolle). An die Daten wurde mit Hilfe des Probit Modells eine Kurve angepasst. Da der EC<sub>50</sub> Wert ein Parameter des Probitmodells ist kann er direkt aus der Beschreibung der Kurve entnommen werden. Die Auswertung erfolgte über die Sprache R, Version 1.7.1 (<http://www.r-project.org> bzw Ihaka & Gentleman, 1996)

**Methode:** Multidimensionale Risikobeurteilung (UFT)

**Durchführung:**

Für eine allgemeinere Abschätzung des Risikos der Biozide aus den Dachfarben wurden vergleichende multidimensionale Risikoprofile der Dachfarben nach der Methode von Ranke (2001) erstellt. In die Profile gehen Informationen zur Auswaschung der Biozide (Freisetzung), zu ihrem Verhalten in der Umwelt (räumlich-zeitliche Reichweite), ihrer Wirkung (biologische Aktivität) und ihrer Anreicherung in Organismen (Bioakkumulation) ein. Zusätzlich wird ermittelt wie hoch die Unsicherheit bei der Beurteilung der einzelnen Indikatoren z. B. aufgrund einer unsicheren Datenlage ist. Eine ausführliche Beschreibung der Methode findet sich in Ranke (2001) sowie Ranke & Jastorff (2002)

**Erläuterung:**

Für die Bestimmung der Indikatorwerte wurden die folgenden Überlegungen zugrunde gelegt.

*Freisetzung*

Die Freisetzung beschreibt die Menge der Biozide, welche in die Umwelt freigesetzt werden kann. Sie berechnet sich aus den maximal aus den Farben auswaschbaren Biozidmengen angegeben in  $\text{mg/m}^2$  für alle in der Dachfarbe enthaltenen Biozide zusammen. Die Skala ist relativ, die höchste Menge entspricht einem Indikator von 6, der Indikator 1 steht für keine Freisetzung.

*Räumlich-zeitliche Reichweite*

Die räumlich-zeitliche Reichweite beschreibt das Umweltverhalten der Biozide. Kriterien für die Beurteilung sind die Abbaubarkeit und die Ausbreitung der Biozide in der Umwelt. Dabei wird ein hoher Indikatorwert vergeben wenn ein Biozid wenig abbaubar ist. Auch eine hohe Mobilität in der Umwelt (z.B. durch eine gute Wasserlöslichkeit) wird mit einem hohen Indikatorwert belegt. Auch dieser Indikatorwert wird relativ beurteilt.

*Bioakkumulation*

Der Indikator Bioakkumulation beschreibt, inwieweit die Biozide in der Lage sind, in den Organismus aufgenommen zu werden und dort zu akkumulieren. Dieses kann zu einer Erhöhung des Risikos beitragen, da hierdurch die interne Konzentration im Organismus erhöht wird und es so langfristig auch bei geringeren Umweltkonzentrationen zu einem Effekt im Organismus kommen kann. Wie alle anderen Indikatoren wird auch dieser Indikator relativ beurteilt.

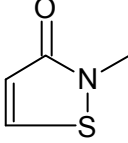
*Biologische Aktivität*

Der Indikator „biologische Aktivität“ beschreibt die Giftigkeit der Biozide für die Umwelt. Sie wird in diesem Fall anhand der Ergebnisse für den sensitivsten getesteten Organismus bestimmt. Bei diesem Indikatorwert wird von einer rein relativen Skala für die Einstufung des Indikators abgewichen. Da es sich bei allen Testkomponenten um Substanzen handelt, welche explizit dazu eingesetzt werden Organismen abzutöten, erscheint für keines der Biozide eine niedrige Einstufung sinnvoll.

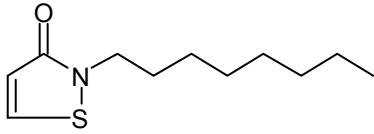
*Unsicherheit*

Der Indikator Unsicherheit setzt sich aus den für die einzelnen Indikatoren bei der Beurteilung abgeschätzten Unsicherheiten zusammen. Er ist damit ein Maß dafür wie gut die Datenlage für die Dachfarben ist aber auch dafür wie kompliziert und aufwendig eine Risikoanalyse ist.

## Anhang 3 - Informationen zu den untersuchten Bioziden

<b>Biozid:</b>	<b>Methylisothiazolon (MIT)</b>		
	Chemischer Name:	2-Methyl-2H-isothiazol-3-on	
	Handelsnamen:	Kathon R; Procida R; Preventol D6 0,7%	
	CAS Nummer:	26582-20-4	
	Molekulargewicht:	115,15	g/mol
	<i>Chemisch-physikalische Daten:</i>		
	Dissoziationskonstante (pKa):	n.b.	
	Dampfdruck:	n.b.	N/m <sup>2</sup> , 25°C
	Wasserlöslichkeit [mg/L]:	540000	mg/L (berechnet mit EpiWin)
	Halbwertszeit:	<30	Tage
	<i>Verteilungskonstanten</i>		
	Verteilungskoeffizient Octanol/Wasser:	-0,5	
	Verteilungskoeffizient Luft/Wasser:	n.b.	Pa m <sup>3</sup> /mol
	Verteilungskoeffizient Boden/Wasser:	n.b.	L/Kg (je nach Boden)
	Bioakkumulation:	3	Fisch

**Biozid: Octylisothiazolon (OIT)**



Chemischer Name:  
 Handelsnamen: Octhilinon ; RH-893 ; Kathon 893; Skane M8  
 CAS Nummer: 26530-20-1  
 Molekulargewicht: 213,34 g/mol

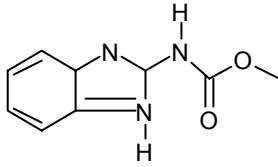
*Chemisch-physikalische Daten:*

Dissoziationskonstante (pKa): n.b.  
 Dampfdruck:  $4,9 \cdot 10^{-3}$  N/m<sup>2</sup>, 25°C  
 Wasserlöslichkeit [mg/L]: 500 mg/L  
 Halbwertszeit: n.b. Tage

*Verteilungskonstanten*

Verteilungskoeffizient Octanol/Wasser: 2,5  
 Verteilungskoeffizient Luft/Wasser:  $2,1 \cdot 10^{-3}$  Pa m<sup>3</sup>/mol  
 Verteilungskoeffizient Boden/Wasser: n.b. L/Kg  
 Bioakkumulation: 165 – 1280 Fisch

**Biozid: Carbendazim**



Chemischer Name:  
Handelsnamen:

Konservan ZS; Carbendazol; BMC; MBC; BCM; BAS 3460; BAS-67054; CTR 6669; Hoe 17411; Bavistin; Derosal; Carbendazym; Cekudazim; Custos; Delsene; Equitdazin; IPO-1250; Kemdazin; Pillarstin; Stempor; Triticol; U-32.104

CAS Nummer:

10605-21-7

Molekulargewicht:

191,19 g/mol

*Chemisch-physikalische Daten:*

Dissoziationskonstante (pKa):	4,2 – 5,5.	
Dampfdruck:	$0,15 \cdot 10^{-3}$	N/m <sup>2</sup> , 25°C
Wasserlöslichkeit [mg/L]:	7 – 29	mg/L (pH-Wert abhängig)
Halbwertszeit Oberflächenwasser:	35 - 175	Tage
Halbwertszeit Boden:	84	Tage

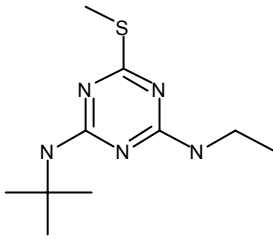
*Verteilungskonstanten*

Verteilungskoeffizient Octanol/Wasser:	1,4 - 1,5	
Verteilungskoeffizient Luft/Wasser:	$3,6 \cdot 10^{-3}$	Pa m <sup>3</sup> /mol
Verteilungskoeffizient Boden/Wasser:	122 – 9947	L/Kg (je nach Boden)
Bioakkumulation:	17 – 159	Fisch

*Besonderheit:*

Empfindlich gegen photolytischen Abbau

**Biozid: Terbutryn**



Chemischer Name:  
 Handelsnamen: Prebane, Igran, Shortstop, Clarosan, GS  
 14260, Plantonit, Gesaprim Combi  
 CAS Nummer: 886-50-0  
 Molekulargewicht: 241.3536 mg/L

*Chemisch-physikalische Daten:*

Dissoziationskonstante (pKa): 4,3  
 Dampfdruck:  $0,23 \cdot 10^{-3}$  N/m<sup>2</sup>, 25°C  
 Wasserlöslichkeit [mg/L]: 25 mg/L  
 Halbwertszeit Oberflächenwasser: 180 - 240 Tage  
 Halbwertszeit Sediment: bis 380 Tage

*Verteilungskonstanten*

Verteilungskoeffizient Octanol/Wasser: 3,6 - 3,7  
 Verteilungskoeffizient Luft/Wasser:  $1,5 \cdot 10^{-3}$  Pa m<sup>3</sup>/mol  
 Verteilungskoeffizient Boden/Wasser: 400 - 1200 L/Kg (je nach Boden)  
 Bioakkumulation: 63 - 188 Wasserlinse

## Anhang 4 - Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

### Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Gaschromatograph zur chemischen Analyse der Biozide im Limnologischen Institut Dr. Nowak.....	10
Abb. 2: Beispiel-Chromatogramm der HPLC Analyse der Biozide in wässriger Lösung.....	10
Abb. 3: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Untersuchung der Auswaschung der Biozide aus den Dachfarben.....	11
Abb. 4: Für die Stabilitätsuntersuchungen verwendete Glasflaschen.....	11
Abb. 5: Schematische Darstellung der Berechnung des Dachablaufwassers.....	12
Abb. 6: Eingabemaske der ECOTOX Datenbank der US EPA.....	12
Abb. 7: Wasserlinsen ( <i>Lemna minor</i> ) in Untersuchungsgefäßen.....	13
Abb. 8: Luminometer zur Messung der Leuchtintensität im Leuchtbakterien-Hemmtest.....	13
Abb. 9: Kressekeimlinge in Untersuchungsgefäßen.....	13
Abb. 10: Versuchsaufbau des Enchytraeen Mortalitätstests.....	14
Abb. 11: Exemplarische Konzentrations-Wirkungskurve.....	14
Abb. 12: Sanierung eines Hausdaches (Quelle: American Rooftile coatings, <a href="http://www.americanrooftilecoatings.com">http://www.americanrooftilecoatings.com</a> ).....	15
Abb. 13: Beispiel für den zeitlichen Verlauf der Biozidkonzentration in einer Regentonne.....	15
Abb. 14: Beispiel eines vergleichenden multi-dimensionalen Risikoprofils nach Ranke (2001).....	16
Abb. 15: kumulativ aufgetragene Auswaschung der Biozide Carbendazim und Terbutryn aus den Farben der Hersteller Emalux, Südwest und MIPA.....	19
Abb. 16: Modellierte Konzentration der Biozide Terbutryn und Carbendazim im Dachablaufwasser für die verschiedenen Dachfarben im zeitlichen Verlauf. Die Konzentrationen sind für verschiedene Regenintensitäten (angegeben in mm/h) dargestellt.....	21
Abb. 17: Modellierte Konzentrationen von Carbendazim und Terbutryn aus unterschiedlichen Farben in einer Regentonne (100 L) für verschiedene Regenintensitäten.....	23
Abb. 18: Stabilität der Biozide Carbendazim und Terbutryn in natürlichem Regenwasser.....	24
Abb. 19: Konzentrations-Wirkungskurven der vier untersuchten Biozide im Wasserlinsenwachstum-Hemmtest.....	26
Abb. 20: Konzentrations-Wirkungskurven der vier untersuchten Biozide im Leuchtbakterien-Hemmtest.....	27
Abb. 21: Konzentrations-Wirkungskurven der vier untersuchten Biozide im Pflanzenwachstum-Hemmtest.....	28
Abb. 22: Konzentrations-Wirkungskurven der vier untersuchten Biozide im Enchytraeen Mortalitätstest.....	29
Abb. 23: Multidimensionale Risikoprofile der vier untersuchten Dachfarben.....	39



*Tabellenverzeichnis*

Tab. 1: Für die Untersuchungen ausgewählte Dachfarben und die darin laut Herstellerangaben enthaltenen Biozide.....	9
Tab. 2: Ergebnisse der Farbenanalyse der ausgewählten vier Dachfarben.....	18
Tab. 3: Maximale Anfangskonzentrationen der Biozide aus den Dachfarben im Dachablaufwasser bei der geringsten modellierten Regenintensität (0,3 mm/h).....	22
Tab. 4: Konzentration von OIT im Dachablaufwasser der MIPA-Farbe gemittelt über die ersten 24 h Regenzeit .....	22
Tab. 5: Maximale Konzentrationen der Biozide aus den Dachfarben in einer Regentonne bei der geringsten modellierten Regenintensität (0,3 mm/h) .....	23
Tab. 6: EC <sub>50</sub> Werte in mg/L für verschiedene Organismen und die untersuchten Biozide (Literaturdaten).....	25
Tab. 7: EC <sub>50</sub> Werte der Biozide im Wasserlinsenwachstum-Hemmtest.....	26
Tab. 8: EC <sub>50</sub> Werte der Biozide im Leuchtbakterien-Hemmtest.....	27
Tab. 9: EC <sub>50</sub> Werte der Biozide im Pflanzenwachstum-Hemmtest für den Parameter Veränderung der Biomasse .....	28
Tab. 10: EC <sub>50</sub> Werte der Biozide im Enchytraeen-Mortalitätstest .....	29
Tab. 11: Zusammenfassung der EC <sub>50</sub> Werte verschiedener aquatischer und terrestrischer Organismen (Literaturdaten und Ergebnisse eigener Untersuchungen).....	30
Tab. 12: Empfindlichste EC <sub>50</sub> Werte für Organismen im Wasser und im Boden für die einzelnen Biozide .....	31
Tab. 13: Gegenüberstellung der maximalen Biozid-Konzentrationen im Dachablaufwasser und der niedrigsten gefundenen EC <sub>50</sub> Werte für aquatische Organismen.....	32
Tab. 14: Gegenüberstellung der maximalen Biozid-Konzentrationen in einer Regentonne und der niedrigsten gefundenen EC <sub>50</sub> Werte für terrestrische Organismen.....	33
Tab. 15: Zeitspanne, in welcher die Konzentration im Dachablaufwasser höher liegt als der EC <sub>50</sub> Wert des sensitivsten aquatischen Organismus.....	34
Tab. 16: Berechnung der Indikatorwerte für die untersuchten Dachfarben für den Indikator Freisetzung.....	36
Tab. 17: Vergebene Indikatorwerte für die untersuchten Dachfarben für den Indikator räumlich-zeitliche Reichweite.....	36
Tab. 18: Vergebene Indikatorwerte für die untersuchten Dachfarben für den Indikator Bioakkumulation .....	37
Tab. 19: Vergebene Indikatorwerte für die untersuchten Dachfarben für den Indikator biologische Aktivität.....	38
Tab. 20: Vergebene Indikatorwerte für die untersuchten Dachfarben für den Indikator Unsicherheit .....	38

## Anhang 5 - Glossar und Abkürzungsverzeichnis

### Glossar

Biozid	Chemikalie, welche dazu eingesetzt wird, das Wachstum bestimmter Zielorganismen zu verhindern.
Aquatische Organismen	Im Wasser oder auf dem Wasser lebende Organismen.
Terrestrische Organismen	Im oder auf dem Boden lebende Organismen.
Filmkonservierer	Wirkstoff, der z.B. einer Farbe zugesetzt wird, um die Oberfläche nach der Auftragung der Farbe vor dem Befall durch Mikroorganismen (z.B. Bakterien, Pilze und Algen) zu schützen.
Gebindekonservierer	Wirkstoff, der z.B. einer Farbe zugesetzt wird um den Befall durch Mikroorganismen im Gebinde (Farbtopf) zu verhindern.
Fungizid	Biozid, welches für die Bekämpfung von Pilzen eingesetzt wird.
Herbizid	Biozid, welches für die Bekämpfung von Pflanzen und einzelligen Algen eingesetzt wird.
Subletaler Effekt	Effekt ,welcher auftritt, bevor ein Organismus stirbt (z.B. Verringerung der Vermehrung des Organismus).
Formulierung	Mischung der Biozide z.B. mit Füllstoffen.
Trophische Ebene	Die trophische Ebene drückt aus an, welcher Stelle der Nahrungskette ein Organismus sich befindet.

Abkürzungsverzeichnis

EINECS	<b>E</b> uropean <b>I</b> nventory of <b>E</b> xisting <b>C</b> ommercial <b>S</b> ubstances = Europäisches Altstoffverzeichnis
Carbendazim	Methyl-1H-benzimidazol-2-ylcarbamat
Terbutryn	2-tert-butylamino-4-ethylamino-6-methylthio-1,3,5-triazine
MIT	2-Methyl-2H-isothiazol-3-on
OIT	2-Octyl-2H-isothiazol-3-on
IUCLID Datenbank	<b>I</b> nternational <b>U</b> niform <b>C</b> hemical <b>I</b> nformation <b>D</b> atabase = Zentrale Chemikaliendatenbank der europäischen Kommission
PEC	<b>P</b> redicted <b>E</b> nvironmental <b>C</b> oncentration = abgeschätzte Konzentration, welche vermutlich in der Umwelt zu erwarten ist.
PNEC	<b>P</b> redicted <b>N</b> o <b>E</b> ffect <b>C</b> oncentration = abgeschätzte Konzentration, bei der vermutlich kein Effekt in der Umwelt zu erwarten ist.
HPLC/DAD	Chromatographische Methode mit <b>D</b> iodenar-raydetektor.
GC/MS	Gaschromatographische Methode mit <b>M</b> assenspektrumdetektor.
EC <sub>50</sub> Wert	<b>E</b> ffect <b>C</b> oncentration <sub>50</sub> , Effektkonzentration bei welcher ein Effekt bei einem untersuchten Organismus zu 50% eintritt.
NOEC	<b>N</b> o <b>O</b> bserved <b>E</b> ffect <b>C</b> oncentration = Konzentration, bei welcher in einem Experiment gerade kein Effekt mehr beobachtet werden kann
BCF	<b>B</b> io <b>C</b> oncentration <b>F</b> actor