

**Validierung des Laborversuches
nach DIN CEN/TS 16637-2 zur
Freisetzung von Radiziden aus
Bitumendachbahnen**

T 3359

T 3359

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

Die in dieser Forschungsarbeit enthaltenen Darstellungen und Empfehlungen geben die fachlichen Auffassungen der Verfasser wieder. Diese werden hier unverändert wiedergegeben, sie geben nicht unbedingt die Meinung des Zuwendungsgebers oder des Herausgebers wieder.

Die Originalmanuskripte wurden reprototechnisch, jedoch nicht inhaltlich überarbeitet. Die Druckqualität hängt von der reprototechnischen Eignung des Originalmanuskriptes ab, das uns vom Autor bzw. von der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt wurde.

© by Fraunhofer IRB Verlag

2018

ISBN 978-3-7388-0212-2

Vervielfältigung, auch auszugsweise,
nur mit ausdrücklicher Zustimmung des Verlages.

Fraunhofer IRB Verlag

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

Postfach 80 04 69
70504 Stuttgart

Nobelstraße 12
70569 Stuttgart

Telefon (07 11) 9 70 - 25 00

Telefax (07 11) 9 70 - 25 08

E-Mail irb@irb.fraunhofer.de

www.baufachinformation.de

Fraunhofer-Institut für Bauphysik IBP

Forschung, Entwicklung,
Demonstration und Beratung auf
den Gebieten der Bauphysik

Zulassung neuer Baustoffe,
Bauteile und Bauarten

Bauaufsichtlich anerkannte Stelle für
Prüfung, Überwachung und Zertifizierung

Institutsleiter

Prof. Dr. Philip Leistner
Prof. Dr. Klaus Peter Sedlbauer

IBP-Bericht Nr. UHS-016/2018/282

Validierung des Laborversuches nach DIN CEN/TS 16637-2 zur Freisetzung von Radiziden aus Bitu- mendachbahnen

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben
P 52-5- 20.96-2015/17

Durchgeführt im Auftrag des
Deutschen Instituts für Bautechnik DIBt
Kolonnenstraße 30B
10829 Berlin

Der Bericht umfasst
22 Seiten Text
8 Tabellen
10 Abbildungen

Sabine Hübner
Regina Schwerd


Valley, 29. Mai 2018

Abteilungsleiter



Dr.-Ing.
Christian Scherer

Bearbeiterin



M. Sc.
Sabine Hübner

Inhalt

1	Zusammenfassung	3
2	Einleitung	3
2.1	Ziel des Forschungsvorhabens	4
2.2	Inhalte des Forschungsvorhabens	4
3	Methodik	4
3.1	Untersuchte Dachbahnen und allgemeine Prüfparameter	4
3.2	Instrumentelle Analytik und Mecoprop	5
3.3	Horizontale dynamische Oberflächenauslaugprüfung (DIN CEN/TS 16637-2)	6
4	Ergebnisse und Diskussion	7
4.1	Ergebnisse der horizontalen dynamischen Oberflächenauslaugprüfung in Anlehnung an DIN CEN/TS 16637-2	7
4.1.1	Dachbahn 1: Mecoprop-P-n-octylester	7
4.1.2	Dachbahn 2: Mecoprop-P-2-ethylhexylester	10
4.2	Diskussion	13
A.1	Anhang: Laborversuch	18

1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Robustheitsprüfung der horizontalen dynamischen Oberflächenauslaugprüfung nach DIN CEN/TS 16637-2 durchgeführt. Dabei wurden unterschiedliche Volumen/Oberflächen-Verhältnisse von zwei Dachbahnen betrachtet. Probekörper-Größe, Probekörper-Design, Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Konservierungsmittel der Eluate wurden nicht variiert.

Bei beiden Dachbahnen wurde die Oberflächenauslaugprüfung bei Volumen/Oberflächen-Verhältnissen von 20 L/m², 25 L/m² und 30 L/m² in Form von Doppelbestimmungen durchgeführt. Dachbahn 1 war mit Mecoprop-P-n-octylester und Dachbahn 2 mit Mecoprop-P-2-ethylhexylester ausgestattet.

Die kumulierten Austräge für Dachbahn 1 betragen bei Volumen/Oberflächen-Verhältnissen von 20 L/m², 25 L/m² und 30 L/m² 9,8 mg/m², 9,8 mg/m² bzw. 8,9 mg/m²; für die Dachbahn 2 wurden unter den gleichen Bedingungen kumulierte Austräge von 6,3 mg/m², 6,2 mg/m² und 6,2 mg/m² ermittelt. Somit wurde bei Dachbahn 1 mit Mecoprop-P-n-octylester bei gleicher Einsatzkonzentration von 0,3 % Radizid-Produkt bezogen auf den Bitumenanteil der Abdichtungsbahnen höhere Mecoprop-Konzentrationen in den Eluaten erhalten als bei Dachbahn 2 mit dem Mecoprop-P-2-ethylhexylester.

Zukünftig sollen die Ergebnisse aus der Oberflächenauslaugprüfung nach DIN CEN/TS 16637-2 als Eingangsdaten für ein mathematisches Modell zur Modellierung der Umwelteinwirkungen dienen. Wesentliche Grundlage hierfür ist eine detaillierte Vorschrift für die Durchführung des Laborversuchs zur Eluatgewinnung, um sowohl die Reproduzierbarkeit als auch eine möglichst gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen.

2 Einleitung

Polymerbitumenbahnen werden als Dachabdichtung, oft auch in Kombination mit einer Dachbegrünung eingesetzt. Die Lebensdauer eines Gründachs kann durch die Beschädigung der Dachabdichtung, bedingt durch das Eindringen von Wurzeln in die Abdichtungsbahn, beeinträchtigt werden. Durch den Einsatz von Radiziden, wie z. B. basierend auf der 2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure (Mecoprop, MCPP) wird die Durchwurzelung verhindert. Nur das (R)-(+)-Enantiomer der 2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure weist eine radizide Wirkung auf (Mecoprop- P, MCPP-P). Mecoprop kommt in Form verschiedener Ester zum Einsatz, die in die Dachbahn eingearbeitet werden. Bei Kontakt mit Wasser werden die Ester hydrolytisch gespalten, die Säure wird freigesetzt und steht somit zur Aufnahme über die Pflanzenwurzeln zur Verfügung. Durch ablaufendes Regenwasser kann auf diese Weise jedoch auch Mecoprop in die Umwelt gelangen [Bucheli 1998, Riechel 2015]. Im Rahmen der Forschungsvorhaben P 52-5- 20.88-1497/15 und P 52-5- 20.88.2-1999/16 wurde die Auslaugung von Mecoprop (Racemat) aus Bitumendachbahnen sowohl im Laborversuch als auch in der Freibewitterung untersucht [Hübner 2018a]. Als Laborverfahren für die Eluatgewinnung wurde u. a. auch hier die

horizontale dynamische Oberflächenauslaugprüfung nach DIN CEN/TS 16637-2 angewandt [CEN/TS 16637-2].

2.1 Ziel des Forschungsvorhabens

Das DIBt arbeitet derzeit an einem Prüfplan für die zukünftige bauaufsichtliche Bewertung der Mecoprop-Freisetzung aus Polymerbitumendachbahnen. Messwerte, auf deren Basis regulatorische Entscheidungen getroffen werden, können nur mithilfe zuverlässiger und robuster Laborverfahren erzeugt werden. Im Rahmen der europäischen Normung hat die CEN/TC 351 WG 1 die horizontale dynamische Oberflächenauslaugprüfung (DIN CEN/TS 16637-2) entwickelt. Dieses Laborverfahren durchlief bereits eine Robustheitsvalidierung, bei der aber weder Polymerbitumendachbahnen noch der Parameter Mecoprop Berücksichtigung fanden.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens war das o. g. Verfahren einer Robustheitsprüfung mit Polymerbitumendachbahnen zu unterziehen. Es ist das Ziel, zu ermitteln, wie robust sich der Laborversuch bei der Variation von experimentellen Einflussgrößen verhält. Die Robustheitsprüfung ist als „1. Schritt“ bei der Entwicklung eines Prüfplans für die zukünftige Bewertung der Freisetzung von Mecoprop aus Polymerbitumendachbahnen vorgesehen, den die Projektgruppe „Mecoprop“ (PG Mecoprop) des DIBt erarbeitet. Die Ergebnisse aus dem Laborversuch sollen zukünftig als Eingangsdaten in ein Bewertungsmodell für die rechnerische Übertragung der Konzentrationen im Eluat/Ablaufwasser auf die Konzentrationen am Ort der Beurteilung (z. B. Übertritt in die wassergesättigte Zone, „Schritt 2 und 3“ des Prüfplans) dienen.

2.2 Inhalte des Forschungsvorhabens

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurden zwei unterschiedliche Dachbahnen, die entweder mit Mecoprop-P-n-octylester oder mit Mecoprop-P-2-ethylhexylester ausgerüstet waren, dem Oberflächenauslaugverfahren nach DIN CEN/TS 16637-2 unterzogen. Die Probekörperherstellung erfolgte gemäß der Vorgaben der PG Mecoprop. Dazu wurden die Dachbahnen auf ein Glassubstrat aufgebracht.

Für die Robustheitsprüfung wurden unterschiedliche Volumen/Oberflächen-Verhältnisse ($V/O = 20 / 25 / 30 \text{ L/m}^2$) in Betracht gezogen. Der Eluent wurde während des Versuchs nicht bewegt. Es erfolgte pro Dachbahn und V/O -Verhältnis eine Doppelbestimmung. Zusätzlich wurde über die gesamte Versuchsdauer von 64 Tagen ein Blindwert (Glasplatte ohne weitere Beschichtung) mitgeführt. Die Mecoprop-Gehalte (Racemat) in den Eluaten wurden mittels UPLC-MS/MS bestimmt.

3 Methodik

3.1 Untersuchte Dachbahnen und allgemeine Prüfparameter

Die Untersuchungen erfolgten an Polymerbitumen-Dachabdichtungsbahnen mit einer Stärke von 5,2 mm und einer mit Naturschiefer versehenen Oberfläche. Bei den beiden Dachbahnen handelt es sich um käuflich erwerbende Produkte

unterschiedlicher Hersteller, die mit zwei unterschiedlichen Mecoprop-Estern ausgerüstet waren. „Dachbahn 1“ enthielt Mecoprop-P-n-octylester, „Dachbahn 2“ enthielt Mecoprop-P-2-ethylhexylester. Die Einsatzkonzentrationen lagen jeweils bei 0,3 % Radizid-Produkt bezogen auf den Bitumenanteil der Abdichtungsbahnen.

Von den erhaltenen Eluaten wurden die Summenparameter pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit bestimmt. Das Hauptaugenmerk lag hierbei aber auf der Analytik von Mecoprop.

Die Aufarbeitung der Proben für die anschließende instrumentelle Analytik (Bestimmung von Mecoprop) erfolgte unmittelbar nach der Probenahme. Folgende Schritte wurden durchgeführt:

- Filtration eines Aliquots von ca. 1,5 mL durch Cellulose-Acetat-Filter mit einer Porengröße von 0,2 µm (Sartorius AG, Göttingen)
- Ggf. Verdünnung mit Reinstwasser (elektrische Leitfähigkeit 0,055 µS/cm, TOC = 2 ppb, Porengröße des Sterilfilters 0,2 µm) um bis zu Faktor 10
- Überführung in Glasvials

Die instrumentelle Analytik wurde i. d. R. direkt im Anschluss an die Probenvorbereitung durchgeführt, spätestens jedoch nach einer Woche. In der Zwischenzeit wurden die vorbereiteten Proben im Kühlschrank zwischen + 4 °C und + 7 °C gelagert.

3.2 Instrumentelle Analytik und Mecoprop

Die Bestimmung von Mecoprop (Racemat) erfolgte mittels Ultrahochleistungsflüssigchromatografie-Tandem-Massenspektrometrie (UPLC-MS/MS) im MRM-Modus (multiple reaction monitoring) angelehnt an DIN 38407-35 [DIN 38407-35]. Die Gerätekombination bestand aus einer UPLC-Anlage ACQUITY UPLC I-Class und einem Tandem-Massenspektrometer Xevo TQ-S (Waters GmbH, Eschborn). Zur chromatographischen Trennung der Einzelsubstanzen einer Probe kam eine Reversed Phase Trennsäule (ACQUITY UPLC BEH, C18 endcapped, l = 100 mm, Ø = 2,1 mm, Partikeldurchmesser = 1,7 µm, Waters GmbH, Eschborn) bei einer Temperatur von 40 °C zum Einsatz. Als Eluenten wurden Reinstwasser und Methanol, versetzt mit jeweils 0,01 Vol-% Ameisensäure, verwendet. Die Laufzeit der chromatografischen Trennung betrug unter Anwendung eines linearen Lösemittel-Gradienten (von 90 % Reinstwasser / 10 % Methanol auf 2 % Reinstwasser / 98 % Methanol) 10 min.. Das Injektionsvolumen betrug 1 µL. Die Identifikation von Mecoprop (Racemat, CAS 7085-19-0) fand anhand zweier Massenübergänge statt (ESI-Modus, m/z (Precursor-Ion) = 213, m/z (Produkt-Ion 1) = 141, m/z (Produkt-Ion 2) = 71, siehe z. B. [Frkova 2016]). Die Quantifizierung erfolgte mittels externer Kalibrierung (Kalibrationsbereich 1 µg/L bis 200 µg/L). Die Bestimmungsgrenze betrug 0,29 µg/L und wurde nach DIN 32645 ermittelt [DIN 32645].

3.3 Horizontale dynamische Oberflächenauslaugprüfung (DIN CEN/TS 16637-2)

Die horizontale dynamische Oberflächenauslaugprüfung wurde in Anlehnung an DIN CEN/TS 16637-2:2014-11 durchgeführt. Laut technischer Spezifikation sind Volumen/Oberflächen (V/O) - Verhältnisse $\geq 20 \text{ L/m}^2$ einzuhalten. Für die Robustheitsprüfung wurden V/O-Verhältnisse von 20 L/m^2 , 25 L/m^2 und 30 L/m^2 gewählt. In DIN CEN/TS 16637-2:2014-11, Annex C wird darüber hinaus für Dachbahnen ein Prüfzenario empfohlen, in dem ein Streifen der Dachbahn derart in einen Glaszylinder eingebracht wird, dass die Rückseite an der Glaswand anliegt. Um eine Hinterwanderung der Dachbahnrückseite mit Wasser zu vermeiden, wurde das Vorgehen gemäß der Vorgabe der PG Mecoprop modifiziert. Die Dachbahn wurde daher mithilfe einer Heißluftpistole auf ein Glassubstrat aufgeschweißt. Überlappende Dachbahnränder wurde bündig mit den Kanten der Glasplatte abgeschnitten. Die Schnittkanten wurden nicht versiegelt. Die auf diese Weise ebenfalls dem Wasser ausgesetzten Schnittkanten des Dachbahnstreifens wurden als auslaugbare Fläche in die Berechnung mit einbezogen. Während des Versuchs wurden weder Eluent noch Probekörper bewegt. Die Probekörperoberfläche stand während des gesamten Versuchszeitraums mit Wasser in Kontakt. Zum Schutz vor Verkeimung bzw. vor mikrobiellem Abbau organischer Stoffe wurde der Eluent unter Zugabe von 0,4 % Acticide MBS (Thor GmbH, Speyer) konserviert. Der Versuch wurde als Doppelbestimmung durchgeführt. Zusätzlich wurde eine Blindprobe, bestehend aus einem unbeschichteten Glassubstrat mit einem V/O-Verhältnis von 20 L/m^2 , mitgeführt. Weitere Rahmenbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1:
Rahmenbedingung für den Laborversuch nach DIN CEN/TS 16637-2.

Rahmenbedingung	DIN CEN/TS 16637-2		
	Dachbahn 1 und 2		
Substrat	Glas		
Abmessungen der Probekörper	12 x 12 cm ²		
Auslaugbare Fläche inkl. Schnittkanten	0,017 m ²		
Eluent	Reinstwasser EC 0,055 µS/cm, TOC = 2 ppb, Porengröße des Sterilfilters 0,2 µm		
Volumen des Eluenten pro Auslaugereignis	0,34 L	0,42 L	0,50 L
Volumen von Acticide MBS pro Wasserwechsel	1,36 mL	1,68 mL	2,00 mL
Volumen zu Oberflächen-Verhältnis V/O	20 L/m ²	25 L/m ²	30 L/m ²
Kumuliertes Kontaktwasservolumen nach Abschluss der Prüfung	160 L/m ²	200 L/m ²	240 L/m ²
Anzahl der Wasserwechsel	8		
Versuchsdauer	64 d		
Wasserkontaktzeit	1536 h		

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Ergebnisse der horizontalen dynamischen Oberflächenauslaugprüfung in Anlehnung an DIN CEN/TS 16637-2

4.1.1 Dachbahn 1: Mecoprop-P-n-octylester

Die analysierbaren Proben-Volumina bei den verschiedenen Volumen / Oberflächen-Verhältnissen lagen im Mittel bei 0,3 L 0,4 L und 0,5 L (Bild 1). Die gewonnenen Eluate wurden auf die Summenparameter pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit untersucht. Diese ergaben einen mittleren pH-Wert von 8,0 während des Laborversuches (Bild 2) mit einer Abweichung von $\pm 0,3$. Der pH-Wert ist somit als stabil anzusehen. Der hohe pH-Wert wird durch das zur Konservierung eingesetzte Acticide MBS (Thor GmbH, Speyer) verursacht; das als Eluent eingesetzte Reinstwasser weist einen mittleren pH-Wert von 5,7 auf. Die elektrische Leitfähigkeit betrug in den jeweiligen Eluaten 200 – 280 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und stieg ab der 6. Probenahme an (Bild 3). Der mitgeführte Blindwert wies einen mittleren pH-Wert von 7,5 auf; die elektrische Leitfähigkeit lag zwischen 0,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und 1,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

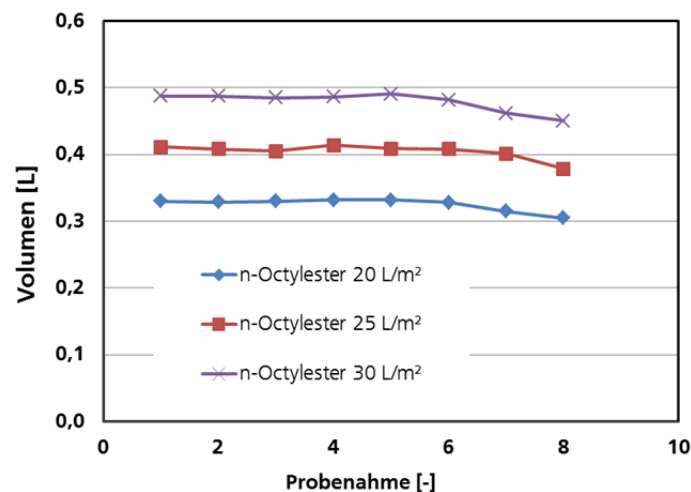


Bild 1:
Volumina der analysierbaren Eluate: Dachbahn 1 mit Mecoprop-P-n-octylester.

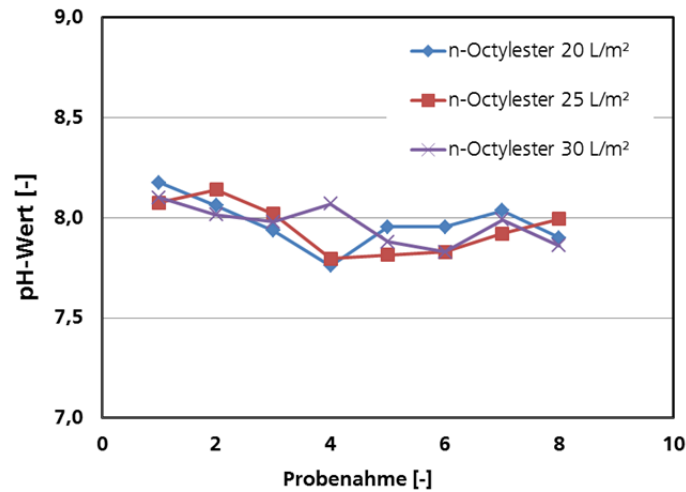


Bild 2:
pH-Werte der Eluate: Dachbahn 1 mit Mecoprop-P-n-octylester.

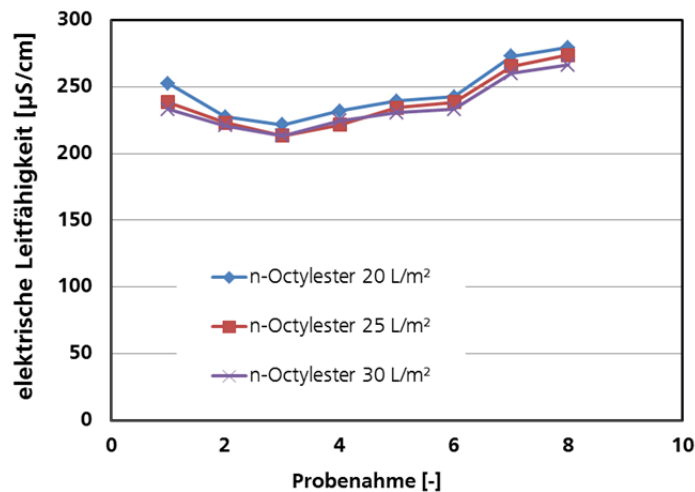


Bild 3:
Elektrische Leitfähigkeiten der Eluate: Dachbahn 1 mit Mecoprop-P-n-octylester.

Der Verlauf der Mecoprop-Konzentration (Racemat) sowie die flächenbezogenen Mecoprop-Austräge der jeweiligen Volumen/Oberflächen-Verhältnisse stimmen weitgehend überein (Bild 4). Einzig die Anfangskonzentration in den Eluaten der Dachbahn 1 mit 30 L/m² weicht ab und ist geringer. Dies ist in beiden Ansätzen der Doppelbestimmung zu erkennen. Anfänglich sind höhere Mecoprop-Konzentrationen nachweisbar (207 µg/L bei 20 L/m²; 174 µg/L bei 25 L/m²; 119 µg/L bei 30 L/m²), die sich bis Probenahme 4 verringern (17 µg/L bei 20 L/m²; 14 µg/L bei 25 L/m²; 12 µg/L bei 30 L/m²) und dann erneut wieder ansteigen (78 µg/L bei 20 L/m²; 60 µg/L bei 25 L/m²; 51 µg/L bei 30 L/m²). Die

kumulierten Austräge betragen somit 9,8 mg/m² bei 20 L/m², 9,8 mg/m² bei 25 L/m² und 8,9 mg/m² bei 30 L/m² (Bild 5).

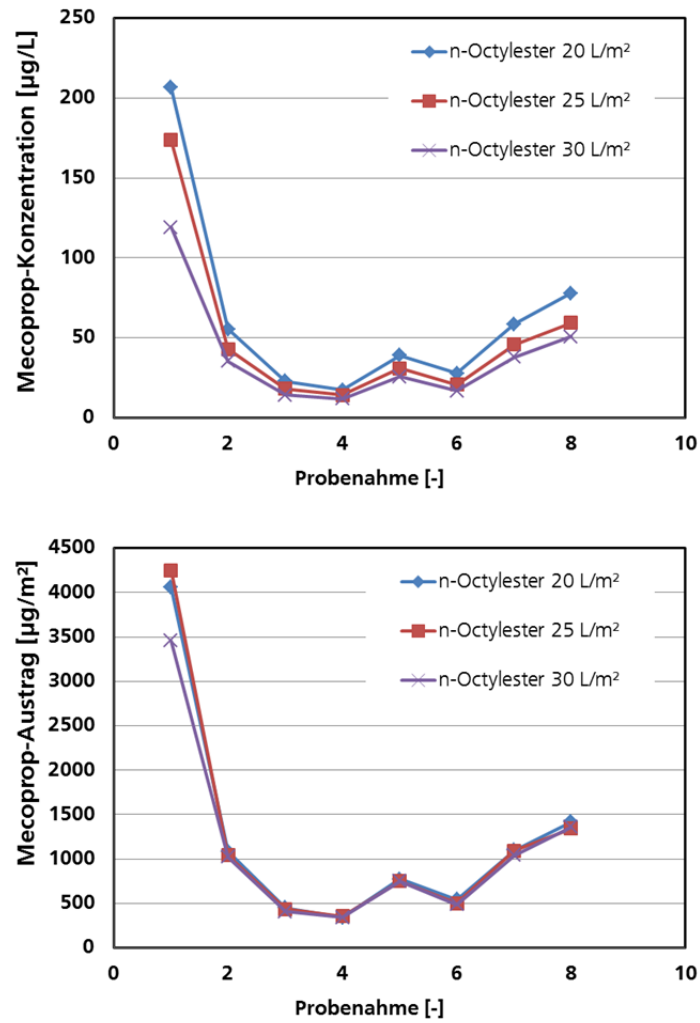


Bild 4:
Mecoprop-Konzentrationen in den Eluaten und flächenbezogene Austräge:
Dachbahn 1 mit Mecoprop-P-n-octylester.

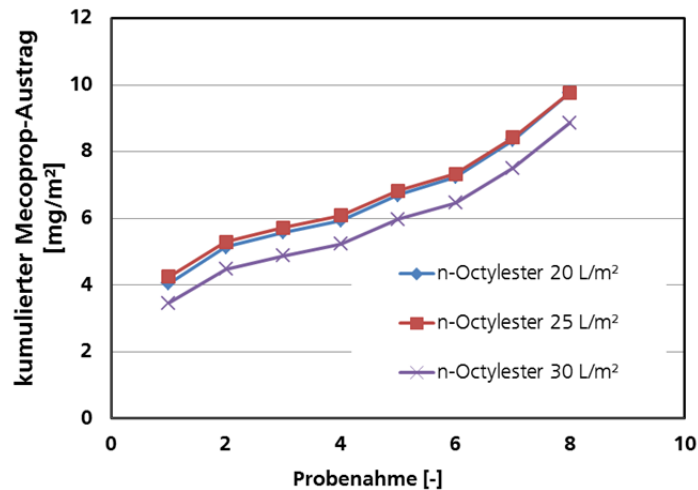


Bild 5:
Entwicklung der kumulierter Austräge: Dachbahn 1 mit Mecoprop-P-n-octylester.

In den Eluaten der mitgeführten Blindprobe war kein Mecoprop nachweisbar.

4.1.2 Dachbahn 2: Mecoprop-P-2-ethylhexylester

Die analysierbaren Volumina bei den unterschiedlichen Volumen/Oberflächen-Verhältnissen lagen im Mittel bei 0,3 L, 0,4 L und 0,5 L (Bild 6) und sind somit identisch zu Dachbahn 1. Der mittlere pH-Wert Eluate von Dachbahn 2 betrug $8,0 \pm 0,3$ mit leicht abnehmender Tendenz im Verlauf des Laborversuches (Bild 7). Die elektrische Leitfähigkeit in den Eluaten lag zwischen 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und 270 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und stieg ab der 4. Probenahme an (Bild 8).

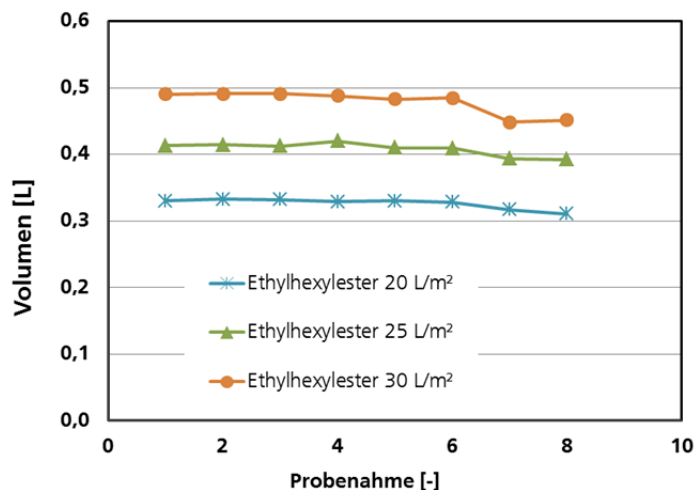


Bild 6:
Volumen der erhaltenen Eluate: Dachbahn 2 mit Mecoprop-P-2-ethylhexylester.

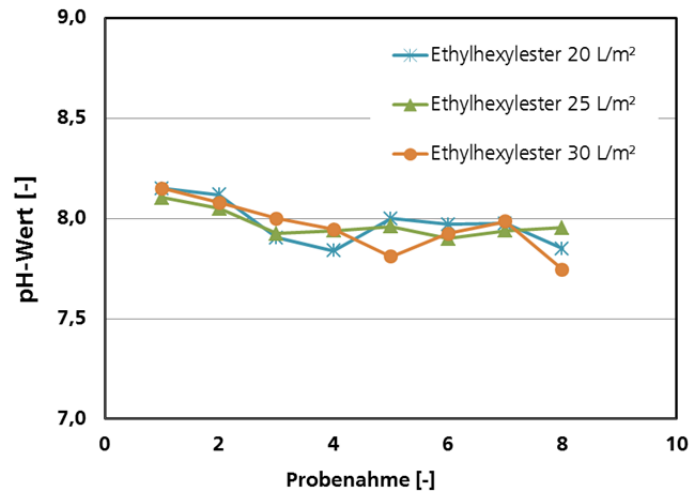


Bild 7:
pH-Werte der Eluate: Dachbahn 2 mit Mecoprop-P-2-ethylhexylester.

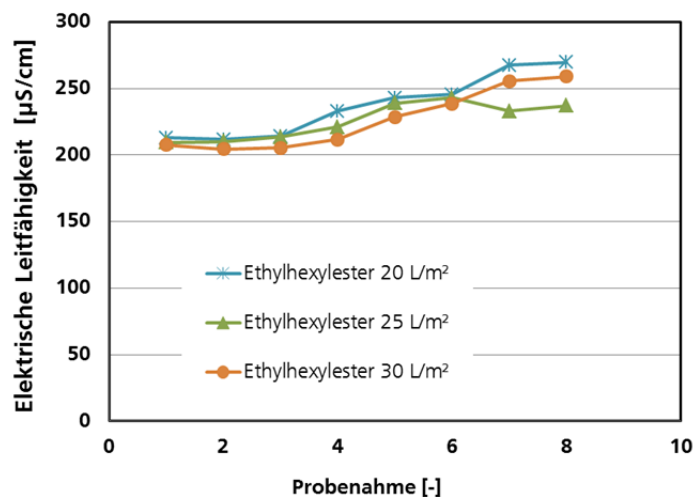


Bild 8:
Elektrische Leitfähigkeiten der Eluate: Dachbahn 2 mit Mecoprop-P-2-ethylhexylester.

Der Entwicklung der Mecoprop-Konzentrationen und der flächenbezogenen Mecoprop-Austräge bei den jeweiligen Volumen/Oberflächen-Verhältnissen verlief identisch (Bild 9). Wie bei Dachbahn 1 lagen auch hier die anfänglichen Mecoprop-Konzentrationen höher (159 µg/L bei 20 L/m²; 123 µg/L bei 25 L/m²; 111 µg/L bei 30 L/m²), und nahmen bis Probenahme 4 ab (11 µg/L bei 20 L/m²; 8 µg/L bei 25 L/m²; 6 µg/L bei 30 L/m²). Anschließend stiegen diese erneut an (37 µg/L bei 20 L/m²; 30 µg/L bei 25 L/m²; 25 µg/L bei 30 L/m²). Die kumulierten Austräge betragen somit 6,3 mg/m² bei 20 L/m², 6,2 mg/m² bei 25 L/m² und 6,2 mg/m² bei 30 L/m² (Bild 10).

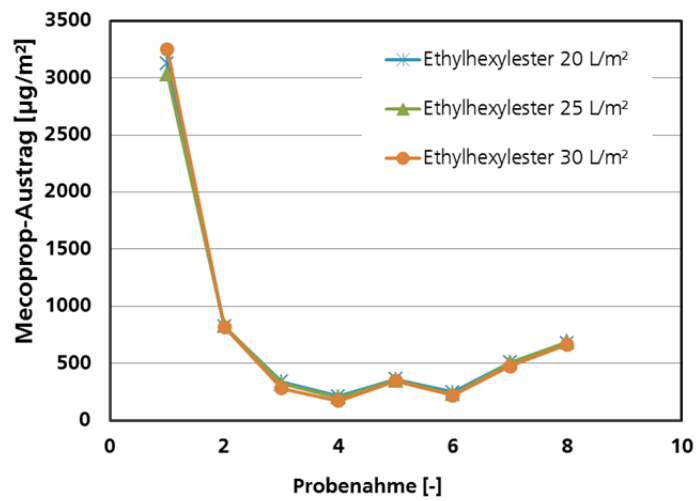
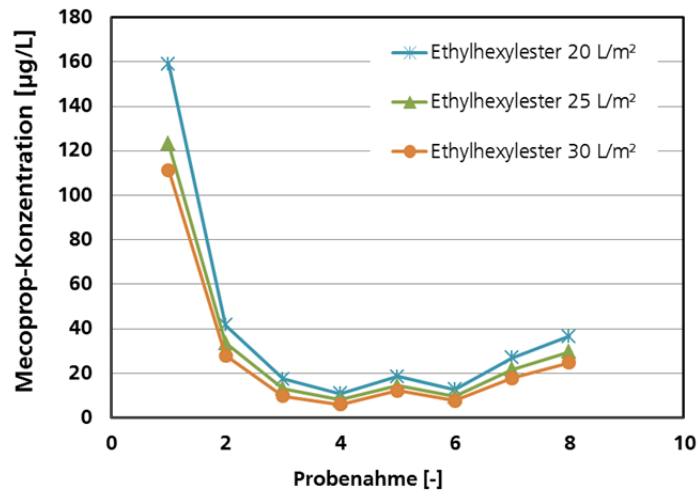


Bild 9:
Mecoprop-Konzentrationen in den Eluaten und Austräge: Dachbahn 2 mit Mecoprop-P-2-ethylhexylester.

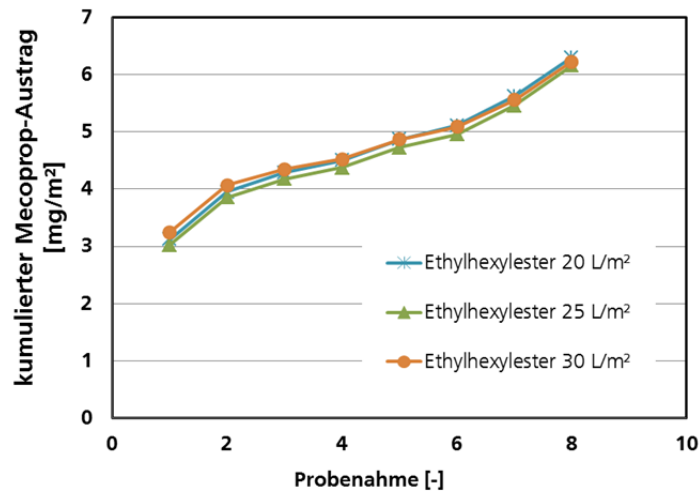


Bild 10:
Kumulierter Austräge: Dachbahn 2 mit Mecoprop-P-2-ethylhexylester.

In den Eluaten der mitgeführten Blindprobe war kein Mecoprop nachweisbar.

4.2 Diskussion

Bei der Auslaugung mittels Reinstwasser zeigen die Ergebnisse der Dachbahnen 1 und 2 fast identisches Verhalten hinsichtlich pH-Werten, elektrischen Leitfähigkeiten und analysierbaren Volumina.

Hinsichtlich der Mecoprop-Konzentrationen (Racemat) in den Eluaten ist bei beiden Dachbahnen erkennbar, dass größere V/O-Verhältnisse zu niedrigeren Mecoprop-Konzentrationen führen als geringere Eluentenvolumina bei niedrigeren V/O-Verhältnissen („Verdünnungseffekt“). Bei der Betrachtung der flächenbezogenen Austräge anstelle der Konzentrationen wird dieser Effekt kompensiert und es ergeben sich annähernd identische kumulierte Austräge bei allen drei V/O-Verhältnissen (Der Vergleich der Mecoprop-Konzentrationen bei unterschiedlichen V/O-Verhältnissen innerhalb einer Dachbahn-Variante zeigt nur bei Dachbahn 1 und 30 L/m² geringere Mecoprop-Konzentration bei der 1. Probenahme).

Bei Dachbahn 1 mit Mecoprop-P-n-octylester werden bei gleicher Einsatzkonzentration von 0,3 % Radizid-Produkt bezogen auf den Bitumenanteil der Abdichtungsbahnen höhere Mecoprop-Konzentrationen in den Eluaten erhalten als bei Dachbahn 2 mit dem Mecoprop-P-2-ethylhexylester. Der Vergleich mit den Ergebnissen aus den Vorhaben P 52-5- 20.88-1497/15 und P 52-5-20.88.2-1999/16 zeigt, dass die Entwicklung der MCPP-Konzentrationen einen sehr ähnlichen Verlauf aufweist. Trotz ähnlicher Einsatzkonzentrationen an Mecoprop-Ester sind die kumulierten Austräge im aktuellen Vorhaben niedriger als im Vorgänger-Vorhaben (siehe Tabelle 2) [Hübner2018a].

Tabelle 2:
Kumulierte Austräge bei der Oberflächenauslaugprüfung, ermittelt in den Vorhaben P 52-5- 20.88-1497/15; P 52-5- 20.88.2-1999/16 und P 52-5-20.96-/17.

Forschungsvorhaben	Mecoprop-Ester	Eingesetzte Konzentration in der Abdichtungsbahn	V/O	Kumulierter Austrag [mg/m ²]
P 52-5- 20.88-1497/15 und P 52-5- 20.88.2-1999/16	Mecoprop-P-n-octylester	0,25 %	29,6 L/m ²	29,5
	Mecoprop-P-2-ethylhexylester	0,25 %	29,6 L/m ²	15,1
P 52-5- 20.96-2015/17	Mecoprop-P-n-octylester	0,30 %	20 L/m ²	9,8
			25 L/m ²	9,8
			30 L/m ²	8,9
	Mecoprop-P-2-ethylhexylester	0,30 %	20 L/m ²	6,3
			25 L/m ²	6,2
			30 L/m ²	6,2

Als Grund für die abweichende Ergebnisse können die unterschiedlichen Rahmenbedingungen bei der Versuchsdurchführung angesehen werden. In den Vorhaben P 52-5- 20.88-1497/15 und P 52-5- 20.88.2-1999/16 wurde die Versuchsdurchführung nach DIN CEN/TS 16637-2:2014-11, Annex C und im aktuellen Vorhaben in Anlehnung an DIN CEN/TS 16637-2:2014-11 und unter Berücksichtigung der Vorgaben der PG Mecoprop durchgeführt. Die experimentellen Rahmenbedingungen sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3:
Rahmenbedingung für den Laborversuch nach DIN CEN/TS 16637-2 Annex C und entsprechend der Vorgaben der PG Mecoprop.

Rahmenbedingung	DIN CEN/TS 16637-2 Annex C	DIN CEN/TS 16637-2 PG Mecoprop
Gefäß	Glaszylinder	Glasschale
Probekörper-Design	36 x 7 cm ²	12 x 12 cm ²
Einbringung der Dachbahn	vertikal	horizontal
Volumen zu Oberflächen-Verhältnis V/O	29,6 L/m ²	20 L/m ² 25 L/m ² 30 L/m ²
Rühren	ja	nein
pH-Wert	~7,8	~8,0

Durch die unterschiedlichen Rahmenbedingungen können die Ergebnisse aus den beiden Vorhaben nicht miteinander verglichen werden. Die geringeren Konzentrationen an Mecoprop im aktuellen Vorhaben lassen sich mit zwei wesentlichen Unterschieden in der Versuchsdurchführung erklären.

- In den Vorhaben P 52-5- 20.88-1497/15 und P 52-5- 20.88.2-1999/16 wurde der Eluent ständig bewegt. Diese permanente Bewegung verhindert

die Ausbildung einer Doppelschicht an der Oberfläche der Dachbahn. Damit ist die treibende Kraft der Diffusion, nämlich der Konzentrationsgradient, beim bewegten Eluenten stärker ausgeprägt.

- Durch das Aufschweißen der Dachbahn auf einen Glasträger im aktuellen Vorhaben wurde eine Benetzung der Rückseite der Abdichtungsbahn wirksam verhindert. In den Vorgängervorhaben erfolgte das Einbringen der Dachbahnen nach Annex C der technischen Spezifikation. Angesichts der Steifigkeit der Abdichtungsbahn konnte nicht sicher ausgeschlossen werden, dass insbesondere beim Wasserwechsel, eine teilweise Benetzung der Bahnrückseite erfolgte, was zu einem höheren Mecoprop-Austrag führen kann.

Die genauen Rezepturen der in den drei Forschungsvorhaben eingesetzten Abdichtungsbahnen sind nicht bekannt. Es ist daher durchaus möglich, dass sich die Polymerbitumenbahnen trotz optisch ähnlichem Erscheinungsbild und identischer Besandung mit Schiefer in ihrer stofflichen Zusammensetzung unterscheiden, was wiederum zu unterschiedlichem Freisetzungsverhalten führen kann.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde die Oberflächenauslaugprüfung nach DIN CEN/TS 16637-2 nur einmal ohne weitere Wiederholungen durchgeführt. Um belastbare Aussagen über die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Ergebnisse machen zu können, sind mehrfache Wiederholungen der Untersuchung in einem Labor und Laborvergleichsuntersuchungen nötig. Gleiches gilt für die Untersuchung des Einflusses der in dem hier vorgestellten Forschungsvorhaben unverändert gelassenen weiteren experimentellen Rahmenbedingungen.

Zukünftig sollen die Ergebnisse aus dem Laborversuch nach DIN CEN/TS 16637-2 als Eingangsdaten für ein mathematisches Modell zur Modellierung der Umwelteinwirkungen dienen. Wesentliche Grundlage ist hierfür eine detaillierte Vorschrift für die Durchführung des Laborversuchs zur Eluatgewinnung, um sowohl die Reproduzierbarkeit als auch eine möglichst gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen.

Es ist zu berücksichtigen, dass andere Länder ggfs. andere Prüfparameter vorgeben. Probekörper-Design, Vorbehandlung, V/O-Verhältnisse und pH-Werte des Eluenten können variieren und somit zu anderen Versuchsergebnissen führen [Burkhardt 2018].

Erste Berechnungen wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens P 52-5-20.97-2022/17 auf Basis von Untersuchungen von Tietje et al. mit Eingangsdaten aus den Forschungsvorhaben P 52-5-20.88-1497/15 und P 52-5-20.88.2-1999/16 unter Berücksichtigung der Vorgaben aus dem Prüfplan der PG Mecoprop durchgeführt [Hübner 2018a, Hübner 2018b, Tietje 2017]. Auch die Ergebnisse aus dem vorliegenden Forschungsvorhaben werden in die zukünftige Arbeit der PG Mecoprop mit einfließen.

Literaturverzeichnis

- [Bucheli 1998] BUCHELI, T.; MÜLLER, S.; VOEGELIN, A.; SCHWARZENBACH R.: Bituminous roof sealing membranes as major sources of the herbicide (R,S)-mecoprop in roof runoff waters: potential contamination of groundwater and surface waters. *Environmental Science and Technology*, 1998, **32**, 3465-3471.
- [Burkhardt 2018] BURKHARDT, M.: Spurenstoffeinträge aus Baumaterialien in Gewässer. In: ESSENER TAGUNG, Hrsg. *Gewässerschutz - Wasser – Abwasser. 51. ESSENER TAGUNG 14. - 16. März 2018*. Essen: ESSENER TAGUNG, 2018, S. 56/1 – 56/13.
- [CEN/TS 16637-2] DIN CEN/TS 16637-2:2014-11., *Bauprodukte - Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen - Teil 2: Horizontale dynamische Oberflächenauflaugprüfung; Deutsche Fassung CEN/TS 16637-2:2014*.
- [DIN 38407-35] DIN 38407-35:2010-10, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 35: Bestimmung ausgewählter Phenoxyalkancarbonsäuren und weiterer acider Pflanzenschutzmittelwirkstoffe – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) (F 35)*.
- [DIN 32645] DIN 32645:2008-11, *Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung*.
- [Frkova 2016] FRKOVA, Z.; JOHANSEN, A.; JONGE, L. D.; OLSEN, P.; GOSEWINKEL, U.; BESTER, K.: Degradation and enantiomeric fractionation of mecoprop in soil previously exposed to phenoxy acid herbicides – New insights for bioremediation. *Science of the Total Environment*, 2016, (569–570), S. 1457–1465.
- [Hübner 2018a] HÜBNER, S.; SCHERER, C.; SCHWERD, R.; SCHWITALLA, C.: *Freisetzung von Durchwurzelungsschutzmitteln aus Dachbahnen*. Stuttgart: Fraunhofer IRB Verlag, 2018. ISBN 978-3-7388-0111-8
- [Hübner 2018b] HÜBNER, S.; SCHMOHL, A.: Freisetzung von Mecoprop aus Polymerbitumendachbahnen – Modellierung des Transportverhaltens von Mecoprop bei der Bodenpassage unter Berücksichtigung der Vorgaben des Prüfplans aus der "PG Mecoprop", Fraunhofer-Institut für Bauphysik IBP, Holzkirchen; Vorhaben DIBt P 52-5- 20.97-2022/17, 26.02.2018,
- [Riechel 2015] RIECHEL, M.; SCHUBERT, R.-L.; CARADOT, N.; SPERLING, K.; KAHLERT, P.-C.; HEISE, S.; KÖHLER, M.; KAISER, D.; SCHMIDT, M.; HEINZMANN, B.; JOSWIG, K.; MATZINGER, A.: Austrag und Rückhalt von Mecoprop durch Maßnahmen der Regenwasserbewirtschaftung. In: *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*, Hrsg. *Wasser Schutz Menschen. 5. Aqua Urbana und 90. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 07. und 08.10.2015 - Stuttgarter Berichte Band 225*. Stuttgart: Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, 2015, S. 301 – 309.

[Tietje 2017]

TIETJE, O.: *Anwendung von Pedotransferfunktionen für Sorptionsparameter zur Sickerwasserprognose von aus berechneten Bauteilen emittierten Substanzen - Projekt Sorption-PTF*. Stuttgart: Fraunhofer IRB Verlag, 2017. ISBN 978-3-7388-0065-4

Anhang

A.1 Anhang: Laborversuch

Tabelle 4:
pH-Werte in den Eluaten. Angegeben sind die Mittelwerte der Doppelbestimmung.

Dachbahn Ester V/O Verhältnis	Dachbahn 1 Mecoprop-P-n-octylester			Dachbahn 2 Mecoprop-P-2-ethylhexylester		
	20 L/m ²	25 L/m ²	30 L/m ²	20 L/m ²	25 L/m ²	30 L/m ²
Zyklus	pH-Wert [-]					
1	8,2	8,1	8,1	8,2	8,1	8,2
2	8,1	8,1	8,0	8,1	8,1	8,1
3	7,9	8,0	8,0	7,9	7,9	8,0
4	7,8	7,8	8,1	7,8	7,9	7,9
5	8,0	7,8	7,9	8,0	8,0	7,8
6	8,0	7,8	7,8	8,0	7,9	7,9
7	8,0	7,9	8,0	8,0	7,9	8,0
8	7,9	8,0	7,9	7,9	8,0	7,7

Tabelle 5:
Elektrische Leitfähigkeiten der Eluate. Angegeben sind die Mittelwerte der Doppelbestimmung.

Dachbahn Ester V/O Verhältnis	Dachbahn 1 Mecoprop-P-n-octylester			Dachbahn 2 Mecoprop-P-2-ethylhexylester		
	20 L/m ²	25 L/m ²	30 L/m ²	20 L/m ²	25 L/m ²	30 L/m ²
Zyklus	Elektrische Leitfähigkeit [μS/cm]					
1	252,5	238,5	233,0	213,0	209,5	207,5
2	227,5	223,0	221,0	211,5	210,0	204,5
3	221,5	213,5	213,5	214,0	213,5	205,5
4	232,0	221,5	224,5	233,0	221,0	211,5
5	239,5	234,5	230,5	243,0	239,0	228,5
6	242,5	238,5	233,0	245,5	243,0	238,5
7	273,0	265,5	260,0	267,5	232,8	255,5
8	279,5	274,0	266,5	269,5	237,0	259,0

Tabelle 6:
Mecoprop-Konzentrationen in den Eluaten. Angegeben sind die Mittelwerte der Doppelbestimmung.

Dachbahn Ester V/O Verhältnis	Dachbahn 1 Mecoprop-P-n-octylester			Dachbahn 2 Mecoprop-P-2-ethylhexylester		
	20 L/m ²	25 L/m ²	30 L/m ²	20 L/m ²	25 L/m ²	30 L/m ²
	Mecoprop (Racemat) CAS 7085-19-0 Konzentration [µg/L]					
Zyklus						
1	206,7	173,8	119,1	159,1	123,2	111,4
2	55,5	43,0	35,3	41,7	33,6	28,0
3	22,8	18,1	14,2	17,3	13,1	9,6
4	17,4	14,4	11,9	10,8	8,0	6,0
5	39,1	30,9	25,7	18,5	14,4	12,1
6	27,9	20,7	16,9	12,7	9,5	7,6
7	58,6	45,8	38,0	27,0	21,7	17,8
8	78,0	59,5	50,7	36,7	29,6	24,8

Tabelle 7:
Mecoprop-Austräge. Angegeben sind die Mittelwerte der Doppelbestimmung.

Dachbahn Ester V/O Verhältnis	Dachbahn 1 Mecoprop-P-n-octylester			Dachbahn 2 Mecoprop-P-2-ethylhexylester		
	20 L/m ²	25 L/m ²	30 L/m ²	20 L/m ²	25 L/m ²	30 L/m ²
	Mecoprop (Racemat) CAS 7085-19-0 Austrag [µg/m²]					
Zyklus						
1	4056,9	4250,5	3455,8	3126,1	3029,2	3250,2
2	1085,2	1042,5	1022,8	823,9	828,6	816,9
3	447,8	436,1	408,3	341,6	320,1	281,4
4	342,8	353,4	343,1	211,2	200,0	172,8
5	772,2	751,7	748,7	362,4	349,8	346,1
6	544,7	502,7	484,9	248,0	230,1	218,0
7	1098,8	1092,6	1042,0	507,8	508,1	473,7
8	1415,4	1339,6	1359,1	676,7	690,6	666,0

Tabelle 8:
Kumulierte Mecoprop-Austräge. Angegeben sind die Mittelwerte der Doppelbestimmung.

Dachbahn Ester V/O Verhältnis	Dachbahn 1 Mecoprop-P-n-octylester			Dachbahn 2 Mecoprop-P-2-ethylhexylester		
	20 L/m ²	25 L/m ²	30 L/m ²	20 L/m ²	25 L/m ²	30 L/m ²
Zyklus	Mecoprop (Racemat) CAS 7085-19-0 Kumulierter Austrag [mg/m ²]					
1	4,1	4,3	3,5	3,1	3,0	3,3
2	5,1	5,3	4,5	4,0	3,9	4,1
3	5,6	5,7	4,9	4,3	4,2	4,3
4	5,9	6,1	5,2	4,5	4,4	4,5
5	6,7	6,8	6,0	4,9	4,7	4,9
6	7,2	7,3	6,5	5,1	5,0	5,1
7	8,3	8,4	7,5	5,6	5,5	5,6
8	9,8	9,8	8,9	6,3	6,2	6,2

Bildverzeichnis

Bild 1: Volumina der analysierbaren Eluate: Dachbahn 1 mit Mecoprop-P-n-octylester.	7
Bild 2: pH-Werte der Eluate: Dachbahn 1 mit Mecoprop-P-n-octylester.	8
Bild 3: Elektrische Leitfähigkeiten der Eluate: Dachbahn 1 mit Mecoprop-P-n-octylester.	8
Bild 4: Mecoprop-Konzentrationen in den Eluaten und flächenbezogene Austräge: Dachbahn 1 mit Mecoprop-P-n-octylester.	9
Bild 5: Entwicklung der kumulierter Austräge: Dachbahn 1 mit Mecoprop-P-n-octylester.	10
Bild 6: Volumen der erhaltenen Eluate: Dachbahn 2 mit Mecoprop-P-2-ethylhexylester.	10
Bild 7: pH-Werte der Eluate: Dachbahn 2 mit Mecoprop-P-2-ethylhexylester.	11
Bild 8: Elektrische Leitfähigkeiten der Eluate: Dachbahn 2 mit Mecoprop-P-2-ethylhexylester.	11
Bild 9: Mecoprop-Konzentrationen in den Eluaten und Austräge: Dachbahn 2 mit Mecoprop-P-2-ethylhexylester.	12
Bild 10: Kumulierter Austräge: Dachbahn 2 mit Mecoprop-P-2-ethylhexylester.	13

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Rahmenbedingung für den Laborversuch nach DIN CEN/TS 16637-2.	6
Tabelle 2:	Kumulierte Austräge bei der Oberflächenauslaugprüfung, ermittelt in den Vorhaben P 52-5- 20.88-1497/15; P 52-5-20.88.2-1999/16 und P 52-5-20.96-/17.	14
Tabelle 3:	Rahmenbedingung für den Laborversuch nach DIN CEN/TS 16637-2 Annex C und entsprechend der Vorgaben der PG Mecoprop.	14
Tabelle 4:	pH-Werte in den Eluaten. Angegeben sind die Mittelwerte der Doppelbestimmung.	18
Tabelle 5:	Elektrische Leitfähigkeiten der Eluate. Angegeben sind die Mittelwerte der Doppelbestimmung.	18
Tabelle 6:	Mecoprop-Konzentrationen in den Eluaten. Angegeben sind die Mittelwerte der Doppelbestimmung.	19
Tabelle 7:	Mecoprop-Austräge. Angegeben sind die Mittelwerte der Doppelbestimmung.	19
Tabelle 8:	Kumulierte Mecoprop-Austräge Angegeben sind die Mittelwerte der Doppelbestimmung.	20