

Verhalten von aus Baustoffen ausgelaugten Bioziden bei der Bodenpassage

Sabine Johann
Regina Schwerd
Christian R. Scherer
Andreas Liebl

*Univ.-Prof. (em.) Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. mult. Dr. E.h. mult. Karl Gertis
zum 80. Geburtstag gewidmet*



Verhalten von aus Baustoffen ausgelaugten Bioziden bei der Bodenpassage

Biozide werden zahlreichen Bauprodukten zum Schutz des Materials vor Bewuchs durch Algen, Pilzen und weitere Mikroorganismen zugesetzt (Filmkonservierung). Damit sie von den Zielorganismen aufgenommen werden können, müssen die Biozide eine gewisse Wasserlöslichkeit besitzen. Diese führt gleichzeitig dazu, dass die Wirkstoffe bei Regenereignissen aus den Bauprodukten ausgelaugt werden und mit dem ablaufenden Regenwasser in den Boden sowie in Grund- und Oberflächenwasser gelangen können. Von einigen Bioziden ist zudem bekannt, dass sie in kommunalen Kläranlagen nicht abgebaut werden. Über das Verhalten der Wirkstoffe bei der Bodenpassage liegen derzeit nur wenige Untersuchungen vor. Um eine Aussage über das Verhalten von Bioziden beim Versickern im Boden treffen zu können, wurde die Bodenpassage der Biozide OIT, DCOIT, IPBC, Isoproturon, Terbutryn, Diuron, Carbendazim und Mecoprop-P mithilfe von Säulenversuchen untersucht. Das Sorptions- und Abbauverhalten der Biozide wurde an zwei modellhaften Bodensorten (Quarzsand und Pflanzerde) beobachtet. Die Konzentrationen der betrachteten Biozide sowie deren Transformationsprodukte im Perkolat wurden per Direktinjektion mittels UPLC-MS/MS bestimmt.

Stichworte: Biozid, Transformationsprodukte, Abbau, Boden, Auslaugung

1 Einleitung

In Baustoffen werden Biozide als Materialschutzmittel gegen Algen, Pilze und weitere Mikroorganismen eingesetzt. Exemplarisch dafür sind Fassadenbaustoffe, die entweder mineralische (Kalk, Gips oder Zement) oder organische (Polymerdispersion oder Silikonharz-Emulsion) Bindemittel enthalten. Organische Fassadenbaustoffe werden gebrauchsfertig an den Verarbeiter geliefert und sind ohne weitere Wasserzugabe zu verarbeiten. Deshalb müssen sie bereits im Gebinde durch Topfkonservierung vor mikrobiellen Angriffen geschützt werden. Übliche Topfkonservierer sind z. B. CIT (5-Chloro-methylisothiazolin-3-on), MIT (2-Methylisothiazolin-3-on) und BIT (1,2-Benzisothiazolin-3-on). Zusätzlich wird durch die Zugabe von weiteren Bioziden auch der Bewuchs der Beschichtung auf der Fassade reduziert oder verzögert (Filmkonservierung). Die dafür eingesetzten Biozide müssen in gewissem Maße wasserlöslich sein, denn nur so können sie von den Zielorganismen aufgenommen werden und wirken. Die Wasserlöslichkeit führt dazu, dass diese Wirkstoffe bei Schlagregen-

Behaviour of biocides leached from building materials during soil passage

Biocides are usually added to building products to protect them from algae, fungi and other microorganisms (film preservation). In order to be absorbed by the target organisms, the biocides must have a certain solubility in water. At the same time, the active substances can be leached out of the construction products during rain events. With this runoff water, biocides can enter the soil as well as ground and surface water. It is also known that some biocides are not degraded in municipal sewage treatment plants. The soil passage of the biocides OIT, DCOIT, IPBC, Isoproturon, Terbutryn, Diuron, Carbendazim and Mecoprop-P was investigated by column experiments in order to be able to make a prediction about the behaviour of biocides during seepage into the soil. The sorption and degradation behaviour of this biocides were tested on quartz sand and topsoil. The concentrations of the biocides and their transformation products in the percolate were determined by direct injection using UPLC-MS/MS.

Keywords: biocide, transformation products, degradation, soil, leaching

einfluss in unterschiedlichem Maße ausgewaschen werden. Mit der Auswaschung geht ein Eintrag der Wirkstoffe in die Umweltkompartimente Boden und Grundwasser mit möglicherweise negativen ökologischen Einflüssen einher [1–5]. Durch die Verkapselung von Bioziden lässt sich die Auswaschung bei Schlagregen verringern [6].

Neben Beschichtungen können auch Abdichtungsbahnen mit bioziden Wirkstoffen ausgerüstet sein. Ein Beispiel dafür ist die Verwendung von Mecoprop-Estern zum Durchwurzelungsschutz in Polymerbitumendachbahnen. Die Ester weisen mit < 0,1 mg/L eine geringe Wasserlöslichkeit auf. Im Kontakt mit Regenwasser hydrolysieren diese, und Mecoprop wird freigesetzt [5, 7]. Radizid wirksam ist hierbei das (R)-(+)-Enantiomer („Mecoprop-P“).

In der Landwirtschaft werden Pestizide, deren primäres Einsatzziel nicht der Schutz von Materialien, sondern die Bekämpfung unerwünschter Organismen ist, großflächig eingesetzt. Auch sie können durch Regen in das Grundwasser gelangen [1–3].

Das von Bauwerken ablaufende, ggf. mit Bioziden verunreinigte Regenwasser kann über drei Haupteintrags-

pfade in Boden, Grund- und Oberflächenwasser gelangen. Bei der zentralen oder dezentralen Regenwasserversickerung erreicht das Niederschlagswasser nach einer Bodenpassage den Grundwasserleiter. Existiert eine Trennkana­lisation, so werden Niederschlags- und/oder Oberflächenwasser getrennt vom Schwarzwasser direkt oder über vorgeschaltete Rigolen in Fließgewässer eingeleitet oder versickert. Im Fall von Starkregenereignissen kann es bei Mischkanalisationssystemen über die Regenwasserentlastung zu einer direkten Einleitung von ungeklärtem Schwarzwasser in die Vorfluter kommen [2, 8–10]. Der Abbau von Bioziden in kommunalen Kläranlagen ist – abhängig vom Biozid – nicht immer vollständig, so dass auch im Klarwasser einer kommunalen Kläranlage ohne vierte Reinigungsstufe noch organische Schadstoffe enthalten sein können [8, 9]. Durch die genannten Eintragspfade können sich organische Schadstoffe in Böden sowie in Sedimenten per Adsorption und/oder Absorption anreichern [11]. In Böden und in Gewässern unterliegen Biozide sowie Pestizide verschiedenen Transport- und Transformationsprozessen. Zu den Transformationsprozessen gehören der mikrobielle und enzymkatalysierte Abbau ebenso wie Hydrolyse und Redoxreaktionen. Die dadurch gebildeten Transformationsprodukte können dabei selbst toxisch sein und dadurch ebenfalls eine Gefahr für Boden und Grundwasser darstellen [1, 9, 12–14, 20].

Das Verhalten von Bioziden, die durch Auswaschung aus Bauwerken in den Boden eingetragen wurden, lässt sich mit dem Rechenmodell FOCUS PELMO (FORum for the Co-ordination of pesticide fate models and their USE Pesticide Leaching Model) grob abschätzen. Dabei wird die Zeitdauer modelliert, bis ein Biozid den Bodenhorizont in 1 m Tiefe erreicht hat. Die wesentlichen Eingangsparameter für die Modellierung sind Stoffeigenschaften (Adsorptionsneigung, $\log K_{OW}$, etc.), Auftragsmengen (in kg/ha) und Auftragszyklen, Bodenbeschaffenheit und Klima [15]. FOCUS PELMO fand ursprünglich für die Risikoabschätzung von in der Landwirtschaft angewendeten Pestiziden Anwendung. Um genauere Werte bezüglich des Eintrags von Pestiziden in der Landwirtschaft und von Bioziden aus Dächern und Fassaden zu erhalten, wurden weitere Rechenmodelle für gezielte Fragestellungen entwickelt [16–19].

2 Fragestellung

Biozide können durch auftreffendes Regenwasser aus Dächern und Fassaden ausgewaschen werden und über verschiedene Eintragspfade in Grund- und Oberflächenwasser gelangen. Bei der Bodenpassage beeinflusst eine Vielzahl von Vorgängen die Konzentration der bioziden Wirkstoffe und ihrer Transformationsprodukte. Mithilfe einfacher Perkolationsversuche sollte diesbezüglich eine erste Abschätzung getroffen werden. Zudem war zu untersuchen, ob Biozidlösungen aus Standardsubstanzen in Reinstwasser bei der Passage durch den Boden ein anderes Verhalten zeigen als Biozide in matrixbelasteten Eluaten, die durch einen Elutionsversuch an realen Fassadenbeschichtungen gewonnen wurden.

Ausgehend von den Randbedingungen des Rechenmodells FOCUS wurden für die Laborversuche die Höhe der Perkolations­säulen mit 1 m festgelegt und zwei unter-

schiedliche Bodensorten ausgewählt. Die Verwendung zweier Böden – eines humusfreien Quarzsandes und einer Pflanz­erde, bestehend aus Mutterboden mit Kompostanteil – diente dazu, den Einfluss des Bodens auf Transport- und Transformationsvorgänge zu untersuchen. Die Bodenarten spielen für die Transformation der Biozide eine große Rolle, da sie unterschiedliche Porengrößen und Anzahl an Mikroorganismen besitzen [19]. Außerdem wird das Abbauverhalten von Bioziden im Boden durch den pH-Wert, die Temperatur und die Wasserlöslichkeit der Biozide beeinflusst [20].

3 Material und Methoden

3.1 Untersuchte Biozide und Transformationsprodukte

Als typische Vertreter der Algizide, die im Baubereich Anwendung finden, wurden Terbutryn, Diuron und Isoproturon ausgewählt. Der zum Schutz von Foliendächern eingesetzte Wurzelhemmer Mecoprop-P gehört zur Gruppe der radizid wirkenden Herbizide. Als typische Fungizide dienten OIT, DCOIT, IPBC und Carbendazim. Zusätzlich wurde eine Auswahl an Biozid-Transformationsprodukten von Terbutryn, Diuron, Isoproturon und Carbendazim in die Untersuchung einbezogen (Tabelle 1).

3.2 Aufbau der Perkolations­säulen

Für die Perkolationsversuche wurden Säulen aus Polypropylen (HT-Rohr) mit einer Höhe von 1000 mm und einem Innendurchmesser von 119 mm verwendet (Bild 1). Ein Rohr aus Polyvinylchlorid (Höhe 850 mm, Innendurchmesser 191 mm) diente als Mantel zur Temperierung der eigentlichen Perkolations­säule. Das Nutzvolumen der Perkolations­säulen betrug 10 L. Am unteren Ende der Perkolations­säule befand sich ein Stopfen mit einem eingelassenen Loch für zwei Metallsiebe (oberes Sieb Maschenweite $w = 4$ mm; unteres $w = 2$ mm). Zur Trennung der Säulen-



Bild 1. Aufbau der Säulenversuche.
Fig. 1. Experimental setup.

Tabelle 1. Untersuchte Biozide und Transformationsprodukte.
Table 1. Analysed biocides and transformation products.

Substanz	CAS-Nr.	Abkürzung	Stoffgruppe	Reinheit [%]
Terbutryn 2-tert-Butylamino-4-ethylamino-6-methylthio-s-triazin	886-50-0	TB	Herbizid/Algizid	99,0 ¹⁾
2-Hydroxyterbutylazin	66753-07-9	TB-OH	Transformationsprodukt von Terbutryn	97,5 ¹⁾
Desethyl-2-hydroxyterbutylazin	66753-06-8	TB-OH-DesE	Transformationsprodukt von Terbutryn	98,5 ¹⁾
Desisopropyl-2-hydroxyatrazin	7313-54-4	TB-OH-DesB	Transformationsprodukt von Terbutryn	98,0 ¹⁾
Desethyl-desisopropyl-2-hydroxyatrazin	645-92-1	TB-OHDesE sEDesB	Transformationsprodukt von Terbutryn	98,5 ¹⁾
Desethyl-desisopropyl-atrazin	3397-62-4	A-DesE sEDesB	Transformationsprodukt von Terbutryn	96,3 ²⁾
Diuron 3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff	330-54-1	DCMU	Herbizid/Algizid	98,9 ¹⁾
1-(3,4-Dichlor)-3-phenylmethyl-harnstoff	3567-62-2	DCPMU	Transformationsprodukt von Diuron	96,0 ¹⁾
1-(3,4-Dichlorphenyl)-harnstoff	2327-02-8	DCPU	Transformationsprodukt von Diuron	98,5 ¹⁾
3,4-Dichloranilin	95-76-1	DCA	Transformationsprodukt von Diuron	99,0 ¹⁾
Isoproturon 3-(4-Isopropylphenyl)-1,1-dimethylharnstoff	34123-59-6	IP	Herbizid/Algizid	99,0 ¹⁾
4-Isopropylanilin	99-88-7	IPA	Transformationsprodukt von Isoproturon	98,4 ²⁾
IPBC 3-Iodoprop-2-ynyl-N-butylcarbammat	55406-53-6	IPBC	Fungizid	99,0 ¹⁾
OIT 2-Octyl-2H-isothiazol-3-on	26530-20-1	OIT	Fungizid	99,5 ¹⁾
DCOIT 4,5-Dichlor-2-octyl-3(2H)-isothiazolinon	64359-81-5	DCOIT	Fungizid	- ²⁾
Mecoprop-P (R) und (S)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure	16484-77-8	MCPP	Herbizid/Radizid	99,9 ²⁾
Carbendazim N-Benzimidazol-2-yl-carbaminsäuremethylester	10605-21-7	CBD	Fungizid	99,0 ¹⁾
2-Aminobenzimidazol	934-32-7	2-AB	Transformationsprodukt von Carbendazim	99,0 ¹⁾

Hersteller ¹⁾ LGC Dr. Ehrenstorfer, Augsburg ²⁾ Sigma-Aldrich, Steinheim.

füllung vom Perkolat wurde ein Rundfilter ($\varnothing = 125$ mm) über den Metallsieben positioniert.

Die Säulen wurden mit zwei unterschiedlichen Bodensorten befüllt. In die erste Säule wurde gewaschener Quarzsand (SAKRET Trockenbaustoffe Europa GmbH & Co. KG, Berlin) mit einer Körnung von 0,1 bis 0,5 mm eingefüllt, in die zweite Säule handelsübliche Pflanzerde (Oberboden-/Kompostgemisch aus einer kommunalen Kompostieranlage) mit einer Körnung von 0 bis 15 mm. Quarzsand steht exemplarisch für einen sandigen Boden z. B. an Küstengebieten, Pflanzerde für die obere Bodenschicht zur Anlage von Rasen und Pflanzbeeten.

3.3 Perkulationsversuche

Die Perkulationsversuche stellen eine Wasserversickerung im Boden nach. Sie wurden sowohl mit Biozidlösungen, die aus analytischen Standardsubstanzen in Reinstwasser

hergestellt wurden, als auch mit Eluaten aus organisch gebundenen Fassadenfarben durchgeführt. Während der Versuche wurden die Säulen unregelmäßig einer Bewässerungs- und Trockenphase ausgesetzt, um einen realitätsnahen Wechsel zwischen Regen- und Trockenphasen zu simulieren. Die Durchströmung erfolgte von oben nach unten. Es wurden zwei Perkulationsversuche pro Bodensorte durchgeführt, um sowohl ein singuläres Schlagregenereignis mit nachfolgender Verdünnung durch Normalregen wie auch eine dauerhafte Beaufschlagung mit biozidhaltigem Ablaufwasser abzubilden. Vor der Durchführung wurden die Säulen für den ersten Versuch über eine Dauer von 24,5 h mit 4,5 L Reinstwasser konditioniert.

Perkulationsversuch 1: Singuläres Schlagregenereignis
Für den ersten Versuchsansatz wurden eine Biozid-Stamm-lösung, die die Wirkstoffe Mecoprop-P, IPBC, OIT, DCOIT, Terbutryn, Isoproturon und Diuron in Methanol enthielt,

Tabelle 2. Eluat- und Perkolatvolumina sowie zeitlicher Ablauf des ersten Perkolationsversuchs an den Bodensorten Quarzsand und Pflanzerde.

Table 2. Eluate and percolate volumes and time course of the first percolation experiment using the soil types quartz sand and topsoil.

	Quarzsand	Pflanzerde
Volumen je Eluat [L]	1	1
Volumen Eluate [L]	58	64
Elutionszeitraum [d]	65	74
Anzahl Perkolate	105	116
Volumen je Perkolat [L]	1,1–0,1	1,1–0,1
Volumen Perkolate [L]	58,4	62,4
Probenahmezeitraum [d]	71	78

Tabelle 3. Biozid-Konzentrationen in den vier hergestellten Eluat-Chargen nach DIN EN 16105.

Table 3. Biocide concentrations in the four prepared eluate batches according to DIN EN 16105.

Charge	Terbutryn µg/L	IPBC µg/L	OIT µg/L	Diuron µg/L	Isoproturon µg/L
1	35,8	34,3	521	522	548
2	24,9	22,9	343	324	350
3	34,6	32,2	527	572	554
4	22,0	–	384	185	426

und eine ethanolische Carbendazim-Stammlösung ange-setzt. In beiden Stammlösungen betrug die Konzentration für jeden Wirkstoff $c = 100$ mg/L. Die beiden Lösungen wurden mit Reinstwasser auf eine Endkonzentration von $c = 10$ mg/L pro Wirkstoff verdünnt.

Die mit 4,5 L Reinstwasser gesättigten Säulen wurden einmalig mit 1 L wirkstoffhaltiger Lösung ($c = 10$ mg/L; Biozide: Mecoprop-P, Carbendazim, IPBC, OIT, DCOIT, Terbutryn, Isoproturon, Diuron in Reinstwasser) beaufschlagt. Anschließend wurden die Säulen mit Reinstwasser ($T = 7^\circ\text{C}$) in Portionen von 1 L gespült (Tabelle 2). Auf diese Weise wurden Normalregenereignisse simuliert, bei denen keine weiteren Biozide bzw. Transformationsprodukte eingetragen werden. Aliquote der asservierten Perkolate wurden hinsichtlich ihrer Inhaltsstoffe mittels UPLC-MS/MS (Ultrahochleistungsflüssigkeitschromatografie/Tandemmassenspektrometrie) analysiert.

Perkolationsversuch 2: Dauerhafter Eintrag

In einem zweiten Ansatz wurden die beiden Bodensorten ausschließlich mit realitätsnahem, wirkstoffhaltigem Eluat ($T = 7^\circ\text{C}$) beaufschlagt. Das verwendete Eluat wurde in Anlehnung an DIN EN 16105 [21] durch intermittierendes Tauchen von mit biozidhaltigen Dispersionsfarben beschichteten XPS-Platten gewonnen. Dispersionsfarbe 1 (DF1) enthielt die Biozide OIT und Diuron, Dispersionsfarbe 2 (DF2) die Wirkstoffe Terbutryn, IPBC und Isoproturon. Die Probekörper wurden einem Immersionszyklus aus 2 Stunden Tauchen, 4 Stunden Trocknen und wieder 2 Stunden Tauchen in Reinstwasser bei einem Volumen zu Oberflächen-Verhältnis (V/O) von $0,018$ L/m² ausgesetzt.

Tabelle 4. Konzentrationen der Biozid-Transformationsprodukte in den vier hergestellten Eluat-Chargen nach DIN EN 16105.

Table 4. Concentrations of biocidal transformation products in the four prepared eluate batches according to DIN EN 16105.

Charge	4-Isopropylanilin µg/L	DCA µg/L	DCPU µg/L	DCPMU µg/L
1	0,8	18,5	183	12,6
2	1,0	9,3	96,1	4,2
3	2,0	16,8	158	8,1
4	< BG ¹⁾	4,4	29,8	1,9

¹⁾ Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze von $0,1$ µg/L.

Tabelle 5. Eluat- und Perkolatvolumina sowie zeitlicher Ablauf des zweiten Perkolationsversuches an den Bodensorten Quarzsand und Pflanzerde.

Table 5. Eluate and percolate volumes and time course of the second percolation experiment using the soil types quartz sand and topsoil.

	Quarzsand	Pflanzerde
Volumen je Eluat [L]	0,5 bzw. 1	0,5 bzw. 1
Volumen Eluate [L]	40	28
Elutionszeitraum [d]	51	41
Anzahl Perkolate	68	44
Volumen je Perkolat [L]	1,1–0,25	1,1–0,25
Volumen Perkolate [L]	41,3	24,5
Probenahmezeitraum [d]	52	42

Auf diese Weise konnten 10 L Eluat je Dispersionsfarbe erzeugt werden. Insgesamt wurden vier Chargen zu je 10 L Eluat pro Dispersionsfarbe hergestellt. Anschließend wurden die Konzentration der jeweiligen Biozide sowie die Gehalte an Transformationsprodukten in den Eluaten ermittelt (Tabelle 3, Tabelle 4). Die Eluate der beiden Dispersionsfarben wurden gleichzeitig in Portionen von 1 L bzw. 0,5 L auf die Säulen aufgegeben (Tabelle 5).

3.4 Schüttelverfahren zur Elution von Bodenproben

Nach Abschluss von Perkolationsversuch 1 wurden aus unterschiedlichen Horizonten der mit Pflanzerde gefüllten Säule Bodenproben entnommen. Die Proben wurden in Anlehnung an das in DIN 19527 [22] beschriebene Schüttelverfahren mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 L/Kg (2:1) eluiert und die Biozidgehalte in den Schütteleluaten bestimmt. Die Dimensionierung des Versuchsansatzes wurde in Abhängigkeit vom Größtkorn des zu untersuchenden Feststoffes [22] gewählt. Die Originalproben wurden wegen der temperaturempfindlichen Biozide vor der Extraktion im Überkopfschüttler (24 h, 125 g Originalsubstanz, 250 mL Reinstwasser) nicht getrocknet. 15 min nach Abschluss der Extraktion wurde die überstehende Flüssigkeit dekantiert und für 30 min bei 3000 g zentrifugiert. Das Zentrifugat wurde vor der Analyse durch einen Spritzenvorsatzfilter (Celluloseacetat, Porenweite $0,2$ µm) filtriert.

Tabelle 6. Gradientenverlauf.
Table. 6. Gradient method.

	Zeit min	Fluss mL/min	A %	B %	Verlauf
1	0	0,40	90	10	linear
2	0,25	0,40	90	10	linear
3	7,75	0,40	2	98	linear
4	8,50	0,40	2	98	linear
5	8,51	0,40	90	10	linear

3.5 Aufbereitung und Konservierung der Perkolate

Die Perkolate wurden in Anlehnung an DIN EN ISO 5667-3 [23] aufbereitet und konserviert. Die wässrigen Proben wurden mit 0,4% (v/v) Acticide MBS (Thor GmbH, Speyer) gegen mikrobiellen Abbau stabilisiert, durch einen Spritzenvorsatzfilter (0,2 µm) filtriert und in Glasgefäße abgefüllt. Die Lagerung erfolgte im Kühlschrank bei $3^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

3.6 Analysen

An den Eluaten wurden grundlegende allgemeine Parameter wie pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit sowie der stoffliche Summenparameter TOC bestimmt [24–26]. Die Biozide und ihre Transformationsprodukte wurden mittels UPLC-MS/MS im MRM-Modus (multiple reaction monitoring) per Direktinjektion gemessen [27, 28]. Die Gerätekombination bestand aus einer UPLC-Anlage ACQUITY UPLC I-Class und einem Tandem-Massenspektrometer Xevo TQ-S (Waters GmbH, Eschborn). Die Trennung der Biozide und ihrer Abbauprodukte erfolgte auf einer ACQUITY UPLC BEH C18 Säule (C₁₈ endcapped, l = 100 mm, Ø = 2,1 mm, Partikeldurchmesser = 1,7 µm, Waters GmbH, Eschborn) bei einer Temperatur von 40 °C. Als Eluenten wurden Reinstwasser (A) und Methanol (B), versetzt mit jeweils 0,01 Vol-% Ameisensäure, verwendet. Der Gradientenverlauf während der Messung ist in Tabelle 6 dargestellt. Die chromatografische Trennung erfolgte innerhalb von 10 Minuten; das injizierte Probenvolumen betrug 1 µL. Die untersuchten Substanzen sowie die dazugehörigen MRM-Übergänge, Retentionszeiten (RT) und die Elektronenspray-Ionisierung (ESI) sind in Tabelle 7 aufgeführt.

4 Ergebnisse

Für die Perkolationsversuche wurde die Wiederfindungsrate (WFR) der eingesetzten Biozide bestimmt. Die WFR beschreibt das Verhältnis aus der Menge an eingesetztem Biozid im Eluat und der Menge an im Perkolat nachgewiesenem Biozid. Im Perkolationsversuch 1 wurden zusätzlich die gebildeten Transformationsprodukte in die Berechnung der WFR mit einbezogen. Als Bezugsgröße für den Austrag bzw. den kumulierten Austrag wurde das kumulierte Volumen der Perkolate einer Versuchssäule gewählt. Der Austrag ist die Masse an Biozid bzw. Transformationsprodukt im jeweiligen Perkolatvolumen.

Tabelle 7. Untersuchte Biozide und Transformationsprodukte.

Table. 7. Analysed biocides and transformation products.

Substanz	Vorläuferion [m/z]	Fragmention [m/z]	RT [min]	ESI
Terbutryn	242,1 242,1	185,9 200,0	5,7	+
Diuron	232,9 232,9	71,9 160,0	5,4	+
IPBC	282,1 282,1	165,2 57,1	5,2	+
OIT	214,3 214,1	102,0 84,0	6,4	+
DCOIT	282,0 284,0	169,9 172,0	7,5	+
Isoproturon	206,9 206,9	164,9 71,8	5,3	+
Mecoprop-P	213,0 213,0	141,0 71,0	6,0	-
Carbendazim	192,0 192,0	159,9 131,9	2,1	+
2-Amino-benzimidazol	133,9 133,9	106,9 91,9	1,4	+
DCA	162,0 162,0	127,0 109,0	5,0	+
DCPU	205,0 205,0	161,7 127,0	5,0	+
DCPMU	219,0 219,0	127,0 186,9	5,3	+
TB-OH	212,2 212,4	156,2 86,0	5,4	+
TB-OHDesB	155,9 155,9	111,2 85,8	0,6	+
TB-OHDesEDesB	128,0 128,0	86,0 43,1	0,6	+
TB-OHDesE	184,0 184,0	128,1 86,0	1,4	+
A-DesEDesB	145,9 145,9	109,9 103,9	1,1	+
4-Isopropylanilin	135,9 135,9	120,9 93,9	3,1	+

Perkolationsversuch 1

Beide Säulen wurden zunächst mit einer wirkstoffhaltigen Lösung (1 L, c = 10 mg/L pro Biozid) beaufschlagt.

Die Quarzsand-Säule wurde daraufhin mit ca. 58 L Reinstwasser über einen Zeitraum von 65 d gespült. Dabei wurde ein kumuliertes Volumen der Perkolate von 58,4 L über einen Zeitraum von 71 d gesammelt. Der Hauptanteil an Bioziden wurde innerhalb der ersten 1,5 bis 8 L aus dem Quarzsand ausgetragen (Bild 2). Anfänglich wurden alle Biozide kontinuierlich ausgelaugt, aber nur Terbutryn und Carbendazim konnten bis 51 L bzw. 58 L nachgewiesen werden. Isoproturon, OIT und DCOIT waren nur unregelmäßig in den Perkolaten nachweisbar (Bild 3). Die WFR der Biozide lag im Bereich von 151 bis 1% (Tabelle 8). Neben den Bioziden wurden die Transformations-

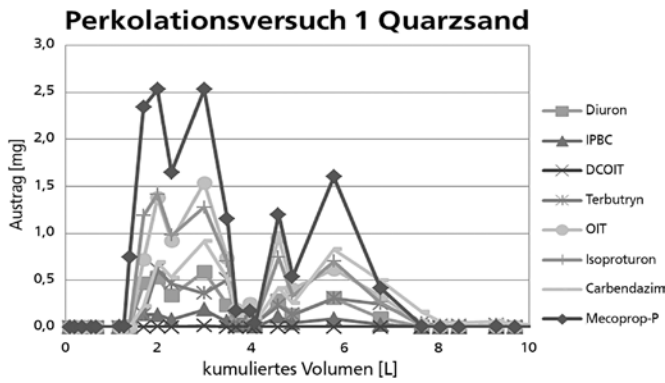


Bild 2. Quarzsand: Austrag von Bioziden in mg in Abhängigkeit vom kumulierten Volumen. Dargestellt sind nur die ersten 10 L.
 Fig. 2. Quartz sand: Release of biocides in mg as a function of the cumulative volume. Only the first 10 L are shown.

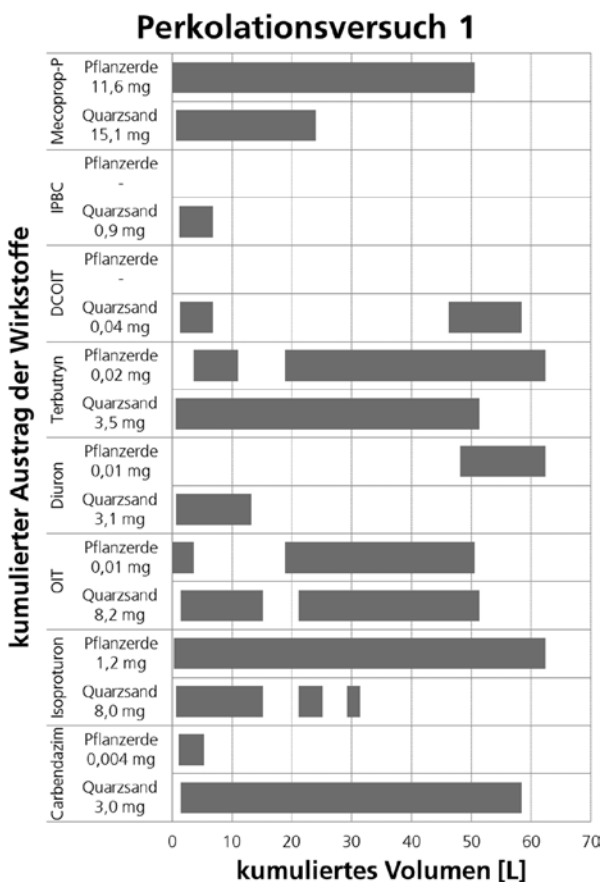


Bild 3. Kumulierter Austrag in Perkolationsversuch 1 in mg pro Biozid und Bodensorte sowie der Austragsverlauf pro Biozid in Abhängigkeit von der Bodensorte und dem kumulierten Volumen in L.
 Fig. 3. Percolation test 1: Cumulative release in mg per biocide and soil type as well as the release course per biocide depending on the soil type and the cumulated volume in L.

produkte von Terbutryn, TB-OHDesEDESb, A-DesEDESb und TB-OH in den ersten Perkolaten nachgewiesen (Bild 4). Der pH-Wert betrug im Mittel 6,8.

Die Pflanzeerde-Säule wurde innerhalb eines Zeitraumes von 74 d mit ca. 64 L Reinstwasser gespült. Über einen Zeitraum von 78 d wurden Perkolate mit einem Gesamtvolumen von 62,4 L asserviert. Der pH-Wert der Per-

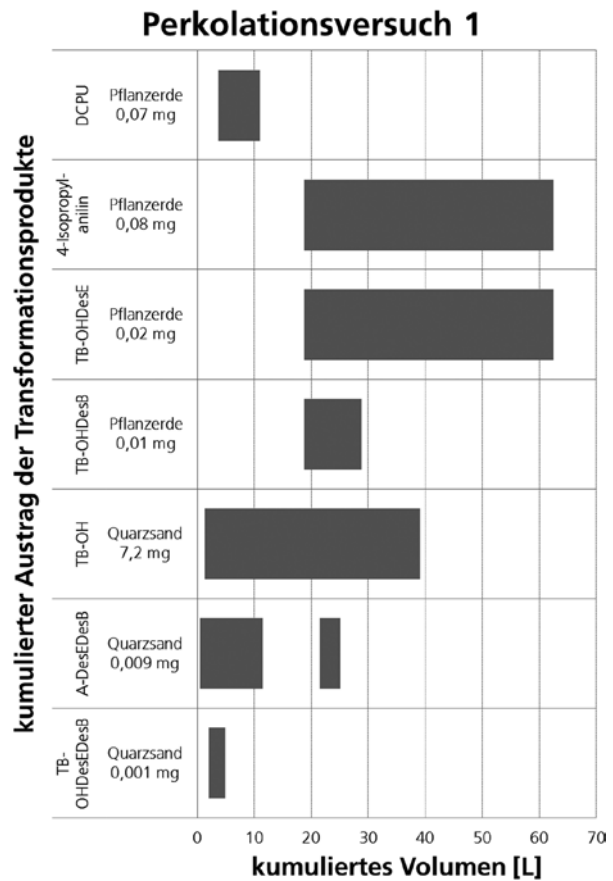


Bild 4. Kumulierter Austrag in Perkolationsversuch 1 in mg pro Transformationsprodukt und Bodensorte sowie der Austragsverlauf pro Transformationsprodukt in Abhängigkeit von der Bodensorte und dem kumulierten Volumen in L.
 Fig. 4. Percolation test 1: Cumulative release in mg per transformation product and soil type as well as the release course per transformation product depending on the soil type and the cumulated volume in L.

Tabelle 8. Austrag in mg sowie WFR der Biozide mit deren Transformationsprodukte nach der Passage von Quarzsand und Pflanzeerde-Säulen im Rahmen von Perkolationsversuch 1.
 Table 8. Release in mg and recovery (in %) of the biocides and their transformation products after the passage through quartz sand and topsoil columns in percolation experiment 1.

Wirkstoff	Austrag [mg]		WFR [%]	
	Quarzsand	Pflanzeerde	Quarzsand	Pflanzeerde
Terbutryn	10,0	0,05	100	0,5
Diuron	3,1	0,08	31	0,8
Isoproturon	8,2	1,15	82	11,5
IPBC	0,9	–	9	0
OIT	8,2	0,01	82	0,1
DCOIT	0,1	–	1	0
Mecoprop-P	15,1	10,0	151	100
Carbendazim	6,0	0,08	60	0,8

kolate betrug im Durchschnitt 7,7. Der Großteil der Biozide wurde bei Perkolationsvolumina zwischen 0,5 und 20 L aus der Säule austragen (Bild 5). Der Austrag von

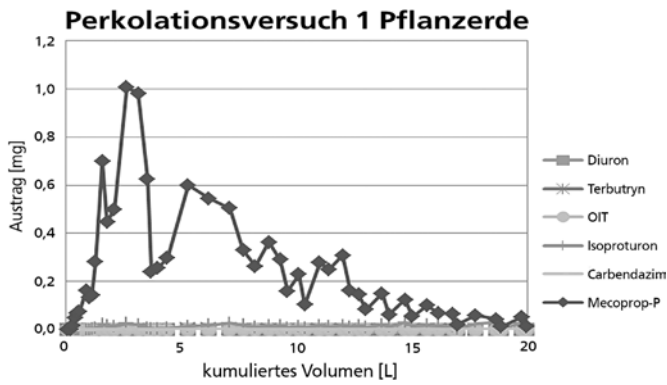


Bild 5. Pflanzeerde: Austrag an freigesetzten Bioziden in mg in Abhängigkeit vom kumulierten Volumen in L.

Fig. 5. Topsoil: Release of biocides in mg as a function of the cumulated volume in L.

Mecoprop-P, Terbutryn und Isoproturon erfolgte kontinuierlich über den Versuchszeitraum hinweg. Im Gegensatz dazu konnten Carbendazim nur zu Versuchsbeginn und Diuron erst gegen Versuchsende nachgewiesen werden. Die WRF der Biozide reichte von 100 bis 0%, denn beispielsweise DCOIT und IPBC waren in keiner Fraktion nachweisbar (Tabelle 8). Transformationsprodukte von Terbutryn (TB-OHDesE, TB-OHDesB) und Isoproturon (4-Isopropylanilin) konnten ab einem kumulierten Volumen von 19 L analysiert werden. DCPU, das Transformationsprodukt von Diuron, trat in den ersten Perkolaten auf (Bild 4).

Weitere Untersuchungen wurden an der Pflanzeerde-Säule durchgeführt, um durch Schütteleluat die Retention von Bioziden und möglichen Transformationsprodukten zu bestimmen. Hierfür wurde der beprobten Pflanzeerde-Säule in unterschiedlichen Säulentiefen Bodenproben entnommen. Die Entnahmetiefen betragen 10 cm, 34 cm und 67 cm. Die entnommenen Bodenproben wurden anschließend im Schüttelverfahren eluiert. Dabei waren bei einer Tiefe von 10 cm, gemessen von der Säulenoberkante aus, die Biozide Carbendazim, Terbutryn und

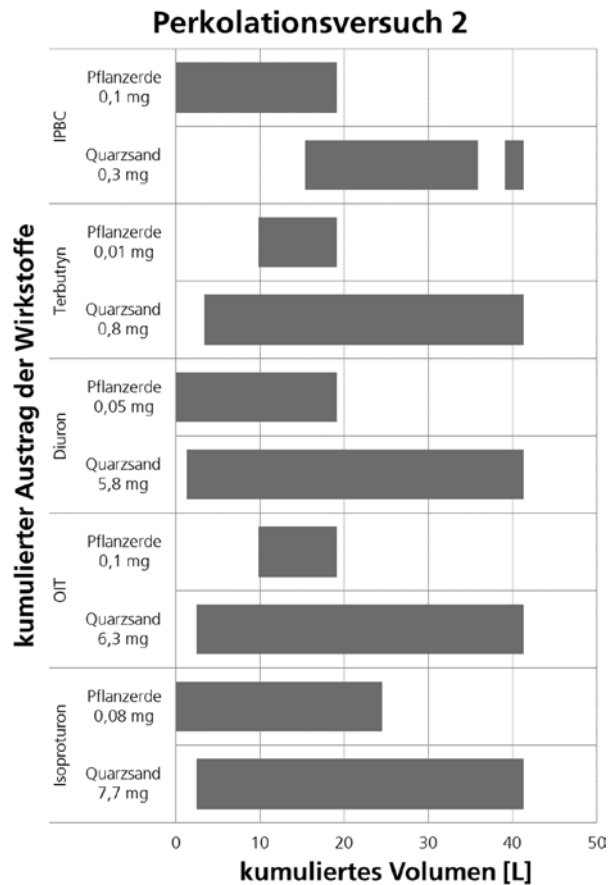


Bild 6. Kumulierter Austrag in Perkolationsversuch 2 in mg pro Biozid und Bodensorte sowie der Austragsverlauf pro Biozid in Abhängigkeit von der Bodensorte und dem kumulierten Volumen in L.

Fig. 6. Percolation test 2: Cumulative release in mg per biocide and soil type as well as the release course per biocide depending on the soil type and the cumulated volume in L.

Diuron sowie die Transformationsprodukte 4-Isopropylanilin, DCA und TB-OHDesE nachweisbar. Bei einer Tiefe von 34 cm wurden die Transformationsprodukte 4-Isopro-

Tabelle 9. Aufgegebene Masse an Bioziden und Transformationsprodukten auf die Quarzsand- und Pflanzeerde-Säule während des zweiten Perkolationsversuchs und der Austrag sowie die WFR dieser Stoffe in den Perkolaten nach Durchgang durch die Säulen.

Table. 9. Load of biocides and transformation products on the quartz sand and topsoil column during the second percolation experiment and the release as well as the recovery (in %) of these substances in the percolates after passage through the columns.

Wirkstoff/ Transformationsprodukt	Masse [g]		Austrag [mg]		WFR [%]	
	Quarzsand	Pflanzeerde	Quarzsand	Pflanzeerde	Quarzsand	Pflanzeerde
Isoproturon	9,8	6,5	7,7	0,08	79	1
4-Isopropylanilin	0,02	0,02	0,16	0,021	765	123
OIT	9,3	6,2	6,3	0,13	67	2
Diuron	9,0	5,9	5,8	0,05	64	0,8
DCPU	2,8	1,7	0,98	–	35	0
DCPMU	0,2	0,1	0,09	–	43	0
DCA	0,3	0,2	0,12	–	40	0
Terbutryn	0,8	0,4	0,76	0,01	96	3
IPBC	0,6	0,3	0,31	0,12	55	35

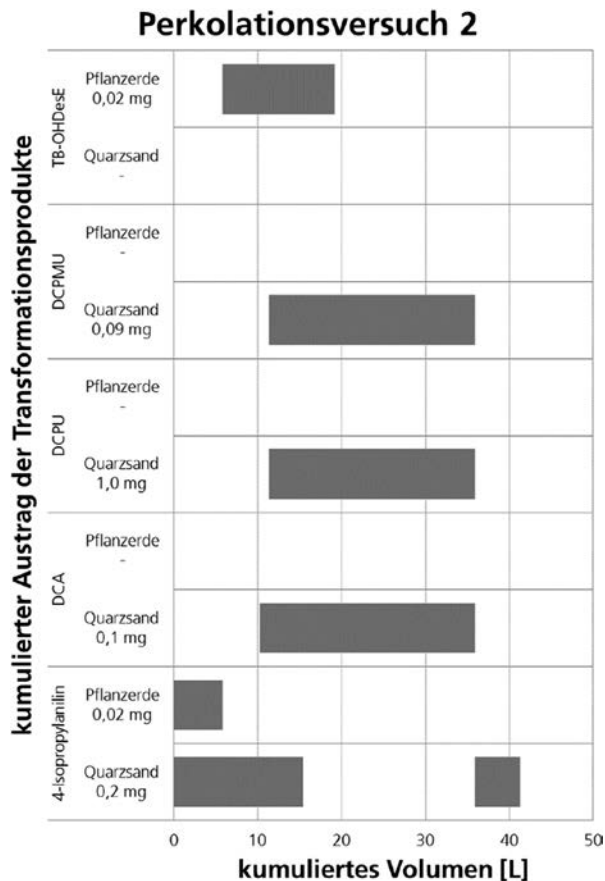


Bild 7. Kumulierter Austrag in Perkolationsversuch 2 in mg pro Transformationsprodukt und Bodensorte sowie der Austragsverlauf pro Transformationsprodukt in Abhängigkeit von der Bodensorte und dem kumulierten Volumen in L.
 Fig. 7. Percolation test 2: Cumulative release in mg per transformation product and soil type as well as the release course per transformation product depending on the soil type and the cumulated volume in L.

pylanilin, DCA, DCPMU, TB-OH und TB-OHDesE nachgewiesen, bei einer Tiefe von 67 cm die Transformationsprodukte 4-Isopropylanilin und TB-OHDesE.

Perkolationsversuch 2

Die Säule mit Quarzsand wurde innerhalb von 51 Tagen mit ca. 40 L biozidhaltigem Eluat (Eluate erhalten aus zwei Dispersionsfarben) beaufschlagt. Das kumulierte Volumen der erhaltenen Perkolate betrug 41,3 L, bei einem mittleren pH-Wert von 7,2. Die im Eluat vorhandenen Biozide Isoproturon, OIT, Diuron, Terbutryn und IPBC konnten in den Perkolaten nachgewiesen werden. Zusätzlich wurden die bereits in den Eluaten enthaltenen Transformationsprodukte von Diuron (DCA, DCPU und DCPMU) und 4-Isopropylanilin von Isoproturon nachgewiesen (Tabelle 9). Die Biozide wurden von Beginn an aus der Säule ausgetragen, nur IPBC wies eine Retardation auf (Bild 6). Die nachgewiesenen Transformationsprodukte von Diuron wurden ab einem Volumen von 11 L ausgetragen. 4-Isopropylanilin befand sich in den ersten sowie in den letzten Perkolaten (Bild 7).

Im Gegensatz zur Quarzsand-Säule wurde die Säule mit Pflanz Erde über einen Zeitraum von 41 Tagen mit ca. 28 L biozidhaltigem Eluat beaufschlagt. Das kumulierte Volumen der erhaltenen Perkolate betrug 24,5 L. Der

durchschnittliche pH-Wert lag hier bei 8,0. In den Perkolaten wurde zusätzlich zu den von Beginn an in den Eluaten enthaltenen Transformationsprodukten auch TB-OHDesE als weiteres Transformationsprodukt von Terbutryn nachgewiesen. In den Perkolaten befanden sich bis zu einem kumulierten Volumen von 24,5 L durchgehend ein Großteil der eingesetzten Biozide (Tabelle 9) sowie 4-Isopropylanilin. Lediglich OIT, Terbutryn und TB-OHDesE wurden verzögert ausgewaschen (Bild 6, Bild 7).

5 Diskussion

Bei Perkolationsversuch 1 zeigen die berechneten Wiederfindungsraten, dass nicht nur das Abbauverhalten, sondern auch das Sorptionsverhalten der Wirkstoffe an den Säulenfüllungen unterschiedlich ist. Bei Pflanz Erde wurden für die Biozide Terbutryn, Diuron, OIT und Carbendazim Wiederfindungsraten von 11,5% bis 0,1% ermittelt. Im Gegensatz dazu wurden dieselben Biozide beim Quarzsand in hohen Anteilen, vereinzelt sogar vollständig (Terbutryn), ausgewaschen. Die Biozide IPBC und DCOIT bzw. Mecoprop-P und Isoproturon zeigten ein ähnliches Verhalten. Bei der Pflanz Erde wurde keine bzw. eine sehr geringe Auslaugung beobachtet, beim Quarzsand wiederum war eine sehr hohe Auslaugung festzustellen (Tabelle 8). Unabhängig davon konnte bei beiden Bodensorten eine schnelle Bodenpassage von Mecoprop-P und Isoproturon beobachtet werden. Die geringeren Wiederfindungsraten bei der Pflanz Erde sprechen für eine erhöhte Sorption der Biozide an der Bodenmatrix, wobei die Sorption der einzelnen Biozide und Transformationsprodukte sich hier stark unterscheidet (Tabelle 8). Im Laufe des Versuches wurden Transformationsprodukte von Terbutryn (TB-OHDesE, TB-OHDesB), Isoproturon (4-Isopropylanilin) und Diuron (DCPU) in den Perkolaten der Pflanz Erde nachgewiesen. In den Perkolaten des Quarzsands fanden sich lediglich die Transformationsprodukte TB-OHDesE, A-DesE, DesB und TB-OH von Terbutryn. Hierbei dominiert TB-OH, da die Verseifung der Methylthiolgruppe von Terbutryn der erste und der somit wahrscheinlichste Abbauschritt ist. Die größere Anzahl an gebildeten Transformationsprodukten von verschiedenen Bioziden bestätigt, dass die Pflanz Erde den Abbau begünstigt. Ein zusätzlicher, beschleunigender Faktor kann hierbei der im Vergleich zum Quarzsand höhere pH-Wert in den Perkolaten sein.

Zur Untersuchung der Retention der Biozide, die beim Perkolationsversuch eine geringe Wiederfindungsraten aufweisen, wurden Proben aus der mit Pflanz Erde gefüllten Säule (Tiefe: 10 cm, 34 cm und 67 cm) entnommen und im Schüttelversuch eluiert. In den Eluaten des Schüttelversuchs konnten weder die eingesetzten Biozide noch deren Abbauprodukte nachgewiesen werden. Ob die Biozide bereits in einer weniger als 10 cm starken Schicht am oberen Ende der Säule oder zwischen den Probenahmehorizonten durch Adsorption festgehalten werden, lässt sich anhand der Ergebnisse nicht entscheiden. Auch die Bindung zwischen den Bioziden bzw. deren Transformationsprodukten und der Bodenmatrix muss in Betracht gezogen werden. Sie kann so stark sein, dass sie durch ein einfaches Ausschütteln mit Wasser nicht aufgebrochen werden kann.

Beim Perkolationsversuch 2 waren das Sorptionsverhalten der Biozide an die Substrate und die pH-Werte ähnlich wie im Perkolationsversuch 1. Die Sorption der Biozide und der Transformationsprodukte an der Pflanz Erde ist wesentlich höher als beim Quarzsand. Die Wiederfindungsrate für die Biozide sowie für die Transformationsprodukte ist bei der Pflanz Erde sehr gering bis Null (Tabelle 9). Ausnahmen sind das Biozid IPBC und das Isoproturon-Transformationsprodukt 4-Isopropylanilin. Beim Quarzsand ist die Wiederfindungsrate durchgehend hoch. In den Perkolaten der Pflanz Erde-Säule konnte, zusätzlich zu den in den Eluaten enthaltenen Transformationsprodukten, TB-OHDesE, ein Transformationsprodukt von Terbutryn, nachgewiesen werden. Im Fall des im Eluat enthaltenen 4-Isopropylanilins konnte etwa das 1,2-Fache der aufgebrachten Menge in den Perkolaten nachgewiesen werden, was durch zusätzliches Entstehen durch den Abbau von Isoproturon während der Säulenpassage zu erklären ist. Somit bestätigt auch der zweite Versuch einen beschleunigten Abbau der Ausgangssubstanzen bei der Pflanz Erde. Keine abschließende Aussage kann zum Abbau von Bioziden im Quarzsand getroffen werden, da für Diuron nur die im Biozid-Eluat enthaltenen Transformationsprodukte nachgewiesen wurden. In diesem Fall lässt sich nicht zwischen Neubildung oder Auslaugung in der Säule unterscheiden. Das Auftreten von 4-Isopropylanilin hingegen ist ein eindeutiger Hinweis auf den Abbau von Isoproturon in der Säule, da das 7,7-Fache der aufgebrachten Menge im Perkolat nachgewiesen wurde. Im direkten Vergleich der beiden Bodensorten hinsichtlich des Abbaus von Isoproturon kann keine endgültige Aussage getroffen werden, welche Bodensorte den Abbau begünstigt. In der Pflanz Erde liegt eine starke Sorption zwischen Biozid bzw. Transformationsprodukt und Bodenmatrix vor, was automatisch zu einer niedrigeren Wiederfindungsrate führt.

Für die Übertragung der Ergebnisse aus den Perkolationsversuchen und die damit einhergehende Einschätzung von Biozid-Einträgen in den Boden unter realen Witterungsbedingungen wurde der zeittraffende Faktor (K) eingeführt (siehe Tabelle 10). Dieser wurde aus den Volumina, die auf die Säulen aufgegeben wurden, und dem Jahresniederschlag von Valley, Deutschland, für das Jahr 2017, errechnet. Es zeigt sich, dass die im Perkolationsversuch eingesetzten Volumina in der Realität einen Zeitraum von mehreren Jahren abbilden würden. Die Wassermenge, die während Perkolationsversuch 1 z. B. auf die mit Quarzsand gefüllte Säule aufgegeben wurde, würde unter realen Witterungsbedingungen einem Zeitraum von 4,7 Jahren entsprechen. Diese „beschleunigte Bewitterung“ kann zu einer Überschätzung der Biozideinträge führen, da in einem realen Feldversuch im Boden bei längeren Versuchszeiträumen weitere Transformationsvorgänge (biologischer und chemischer Abbau) stattfinden können. Die Ergebnisse aus den Perkolationsversuchen können also nicht direkt auf die Realität übertragen werden. Sie geben jedoch erste Hinweise auf die stattfindenden Prozesse und die auftretenden Transformationsprodukte.

Aus Bauprodukten eluierte Rezepturbestandteile können sowohl die biologische Aktivität der Bodenmatrix als auch die sorptiven Wechselwirkungen zwischen

Tabelle 10. Volumina der beaufschlagten Eluate des jeweiligen Versuchs, die Säulen-Oberfläche und der zeittraffende Faktor K, bezogen auf einen Jahresniederschlag von 1233 L/m² (Valley, D, 2017).

Table. 10. Added eluate volumes per test, column surface and time-lapse factor K, related to an annual precipitation of 1233 L/m² (Valley, D, 2017).

Perkolationsversuch/ Bodensorte	Eluat- Volumen [L]	Oberfläche Säule [m ²]	K [a]
Versuch 1/Quarzsand	58	0,01	4,7
Versuch1/Pflanz Erde	63	0,01	5,2
Versuch 2/Quarzsand	40	0,01	3,3
Versuch 2/Pflanz Erde	28	0,01	2,3

Bodenmatrix und ausgetragenen Filmschutzmitteln beeinflussen. So zeigen z. B. Eluate von organisch gebundenen Putzen sowohl im Labor- als auch im Feldversuch eine im Vergleich zu Reinst- oder Regenwasser deutlich reduzierte Oberflächenspannung, was als Einfluss tensidartig wirkender Rezepturbestandteile interpretiert werden kann. Werden diese Stoffe zusammen mit den mit Bioziden in den Boden eingetragen, können sie prinzipiell zu einer Verringerung der Sorption an Bodenmaterialien führen.

6 Fazit

Alle untersuchten Biozide sowie die Transformationsprodukte einiger Biozide konnten in den Perkolaten von 1 m hohen Versuchssäulen nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der zeittraffenden Laborversuche bestätigen den Transport von Bioziden bei der Bodenpassage durch verschiedene Bodensorten. Die Konzentrationen von Bioziden und deren Transformationsprodukten im Perkolat der Säulenversuche hängen im Wesentlichen von der biologischen bzw. metabolischen Aktivität, dem pH-Wert in der Bodenmatrix und den physikalischen Wechselwirkungen zwischen Biozid bzw. Transformationsprodukt und der Bodenmatrix ab. Quarzsand und Pflanz Erde wurden exemplarisch als Bodensorten für die Durchführung der Säulenversuche ausgewählt. Sie stellen die beiden Extrema hinsichtlich Humusgehalt und biologischer Aktivität dar. Die Ergebnisse bestätigen die Annahme, dass die Pflanz Erde eine höhere Sorption sowie einen höheren pH-Wert aufweist, was den Abbau der Biozide fördert und den Transport sowie die Wiederfindung stark beeinflusst. Der Fokus der Laborversuche richtete sich nicht nur auf die Biozidkonzentrationen, sondern auch auf die Entstehung von Transformationsprodukten. Durch den Abbau der Biozide wird zwar deren Eintrag in Boden, Grund- und Oberflächengewässer verringert. Gleichzeitig können mit den Transformationsprodukten jedoch auch Substanzen mit teils ungeklärter Wirkung entstehen. Transformationsprodukte wurden nicht nur in den Perkolaten nachgewiesen, sondern auch in den angelehnt an DIN EN 16105 hergestellten Eluaten. Hier ist anzunehmen, dass sie durch den Abbau der Biozide bereits im Gebinde oder während der Eluatherstellung gebildet werden.

Literatur

- [1] Burkhardt, M., Junghans, M., Zuleeg, S., Schoknecht, U., Lamani, X., Bester, K., Vonbank, R., Simmler, H., Boller, M.: (2009) Biozide in Gebäudefassaden – ökotoxikologische Effekte, Auswaschung und Belastungsabschätzung für Gewässer, in: *Umweltwiss. Schadst. Forsch.* **21** (1), 36–47.
- [2] Burkhardt, M., Kupper, T., Hearn, S., Haag, R., Schmid, P., Kohler, M., Boller, M.: (2007) Biocides used in building materials and their leaching behavior to sewer systems, in *Water. Sci. Technol.* **56** (12), 63–67.
- [3] Schwerd, R.: (2011) *Verweilverhalten biozider Wirkstoffe in Außenbeschichtungen im mehrjährigen Freilandversuch*. Dissertation, Universität Stuttgart.
- [4] Breuer, K., Hofbauer, W., Krueger, N., Mayer, F., Scherer, C., Schwerd, R., Sedlbauer, K.: (2012) Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit von Bioziden in Bautenbeschichtungen, in: *Bauphysik* **34** (4), 170–182.
- [5] Hübner, S., Scherer, C., Schwerd, R., Schwitalla, C.: (2018) *Freisetzung von Durchwurzelungsschutzmitteln aus Dachbahnen*. Stuttgart: Fraunhofer IRB Verlag, ISBN 978-3-7388-0111-8.
- [6] Breuer, K., Mayer, F., Scherer, C., Schwerd, R., Sedlbauer, K.: (2012) Wirkstoffauswaschung aus hydrophoben Fassadenbeschichtungen: verkapselte versus unverkapselte Biozidsysteme, in: *Bauphysik* **34** (1), 19–23.
- [7] Bucheli, T. D., Müller, S. R., Heberle, S., Schwarzenbach, R. P.: (1998) Bituminous Roof Sealing Membranes as Major Sources of the Herbicide (R,S)-mecoprop in Roof Runoff Waters: Potential Contamination of Groundwaters and Surface Waters, in: *Environ. Sci. Technol.* **32** (22), 3465–3471.
- [8] Bucheli, T. D., Müller, S. R., Heberle, S., Schwarzenbach, R. P.: (1998) Occurrence and Behavior of Pesticides in Rainwater, Roof Runoff, and Artificial Stormwater Infiltration, in: *Environ. Sci. Technol.* **32** (22), 3457–3464.
- [9] Umweltbundesamt (2009) *Biozide in Gewässern – Eintragspfade und Informationen zur Belastungssituation und deren Auswirkungen*, in: UBA-Texte 09/09, Berlin.
- [10] Umweltbundesamt (2014) *Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikroschadstoffen in die Gewässer*, in: UBA-Texte 86/2014, Berlin.
- [11] Grathwohl, P.: (2007) Natürlicher Abbau und Rückhalt von Schadstoffen, in: U. Förstner, P. Grathwohl (Hrsg.) *Ingenieurgeochemie*. 2. Aufl., Springer, Berlin, 151–242.
- [12] Barbash, J. E., Resek, E. A.: (1996): *Pesticides in Groundwater – Distribution, Trends, and Governing Factors*. Ann Arbor Press inc., Chelsea, Michigan.
- [13] Fenner, K., Kern, S., Neuwöhner, J., Hollender, J., Singer, H., Schärer, M., Mural, R., Reinhardt, M., Escher, B. I.: (2011) Transformationsprodukte von organischen Mikroverunreinigungen: Untersuchung von Auftreten und Wirkung im Gewässer, in: *GWA* **5**, 335–345.
- [14] Boxall, A. B. A., Sinclair, C. J., Fenner, K., Kolpin, D., Maund, S. J.: (2004): When Synthetic Chemicals Degrade in the Environment, in: *Environ. Sci. Technol.* **38** (19), 368–375.
- [15] Kördel, W., Klein, M.: (2006) Prediction of leaching and groundwater contamination by pesticides, in: *Pure Appl. Chem.* **78** (5), 1081–1090.
- [16] Knäbel, A., Stehle, S., Schäfer, R. B., Schulz, R.: (2012) Regulatory FOCUS Surface Water Models Fail to Predict Insecticide Concentrations in the Field, in: *Environ. Sci. Technol.* **46** (15), 8397–8404.
- [17] Knäbel, A., Scheringer, M., Stehle, S., Schulz, R.: (2016) Aquatic Exposure Predictions of Insecticide Field Concentrations Using a Multimedia Mass-Balance Model, *Environ. Sci. Technol.* **50** (7), 3721–3728.
- [18] Hübner, S., Schmohl, A.: (2018) Freisetzung von Mecoprop aus Polymerbitumen-dachbahnen – 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.
- [19] Lang, H.-J., Huder, J., Amann, P., Puzrin, A. M.: (2007) *Bodenmechanik und Grundbau*. 8. Aufl., Springer, Berlin.
- [20] Gavrilesco, M.: (2005) Fate of Pesticides in the Environment and its Bioremediation, in: *Eng. Life Sci.* **5** (6), 497–526.
- [21] DIN EN 16105:2011-12 (2011) *Beschichtungsstoffe – Laborverfahren zur Bestimmung der Freisetzung von Substanzen aus Beschichtungen in intermittierendem Kontakt mit Wasser*. Beuth, Berlin.
- [22] DIN 19527:2012-8 (2012) *Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg*. Beuth, Berlin.
- [23] DIN EN ISO 5667-3_2013-3 (2013) *Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 3: Konservierung und Handhabung von Wasserproben*. Beuth, Berlin.
- [24] DIN EN ISO 10523:2012-4 (2012) *Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des pH-Werts*. Beuth, Berlin.
- [25] DIN EN 27888:1993-11 (1993) *Wasserbeschaffenheit; Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit*. Beuth, Berlin.
- [26] DIN EN 1484:1997-8 (1997) *Wasseranalytik – Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)*. Beuth, Berlin.
- [27] DIN 38407-35:2010-10 (2010) *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 35: Bestimmung ausgewählter Phenoxalkancarbonsäuren und weiterer acider Pflanzenschutzmittelwirkstoffe – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeits-chromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) (F 35)*, Beuth, Berlin.
- [28] DIN 38407-35:2014-9 (2014) *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 36: Bestimmung ausgewählter Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und anderer organischer Stoffe in Wasser – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeits-chromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS bzw. -HRMS) nach Direktinjektion (F 36)*, Beuth, Berlin.

Autoren dieses Beitrages:

Sabine Johann, sabine.johann@ibp.fraunhofer.de
 Regina Schwerd, regina.schwerd@ibp.fraunhofer.de
 Christian R. Scherer, christian.scherer@ibp.fraunhofer.de

Alle:
 Fraunhofer-Institut für Bauphysik IBP
 Fraunhoferstr. 10
 83626 Valley



Fraunhofer-Institut für Bauphysik IBP

Stuttgart

Postfach 80 04 69 – 70504 Stuttgart
Nobelstraße 12 – 70569 Stuttgart

Holzkirchen

Postfach 11 52 – 83601 Holzkirchen
Fraunhoferstraße 10 – 83626 Valley

www.ibp.fraunhofer.de