

# Kupfer- und Zinkabschwemmungen von Metalldächern

Forschung schließt Wissenslücken bei realen Massenströmen



Inger Odnevall Wallinder,  
Sofia Bertling, Christofer Leygraf

**Für Dächer, Dachentwässerungen und Fassaden werden seit langem die Materialien Kupfer und Zink eingesetzt. Die durch Korrosion entstehende schützende Patina wird bei Regenereignissen teilweise abgeschwemmt und gelangt in die Kanalisation oder in den Boden von Versickerungsanlagen. Um die ökologischen Auswirkungen quantifizieren zu können, sind in interdisziplinären Forschungsvorhaben quantitative Daten über die Freisetzung von Kupfer und Zink von handelsüblichen Baublechen erhoben worden, außerdem die chemischen Reaktionen der Metalle als Kenngrößen für ihre Bioverfügbarkeit. Die Arbeiten schließen Wissenslücken bezgl. der realen Massenströme.**

**Autoren:** Prof. Inger Odnevall Wallinder, Sofia Bertling und Christofer Leygraf, Königlich Technische Hochschule (KTH), Abteilung für Korrosionswissenschaft, Stockholm

Das wachsende Bewusstsein über mögliche ökologische Auswirkungen diffuser Metall-emissionen durch Anwendungen im Bausektor, dem Verkehr und in Trinkwassersystemen führte in den vergangenen Jahrzehnten zu restriktiven gesetzlichen Maßnahmen, die den Einsatz bestimmter Metalle im Außenbereich beschränken. Grundlagen dieser Maßnahmen sind in der Regel das Vorsorgeprinzip sowie konservative Annahmen, die auf erheblichen Wissenslücken bezüglich der realen Massenströme und ihrer ökologischen Auswirkungen beruhen. Am Institut für Korrosionswissenschaft der Königlich Technischen Hochschule (KTH) in Stockholm wurden deshalb interdisziplinäre Forschungsarbeiten

## Restriktive gesetzliche Maßnahmen beruhen auf konservativen Annahmen

durchgeführt, um wissenschaftlich fundierte Daten zu erhalten, mit denen der gesamte Weg des freigesetzten Metalls vom Ort seiner Entstehung bis zum Ort seiner Ablagerung nachgezeichnet werden kann.

Die Arbeiten lieferten quantitative Daten über die Kupfer- und Zinkfreisetzung von handelsüblichen Baublechen sowie die chemischen Reaktionen der Metalle als entscheidende Kenngrößen für die Bioverfügbarkeit (Maß und Rate der Metallaufnahme durch die Organismen); außerdem die mögliche Metallrückhaltung von natürlichen und künstlichen absorbierenden Materialien (z.B. Kalkstein, Zeolith, organische

Materialien, Ton, etc.). Alle gewonnenen Daten sind im Rahmen der Bewertung und des Umgangs mit dem Umweltrisiko als Grundlage für nachhaltige Entscheidungen und gesetzliche Maßnahmen zu Metallen anzuwenden.

## Atmosphärische Korrosion – Metallabschwemmung

Atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt, unbeschichtetes Kupfer- und Zinkblech bildet allmählich eine Oberflächenschicht aus Korrosionsprodukten, die Patina. Die vorherrschenden Konzentrationen luftfremder Stoffe und die Umweltbedingungen bestimmen im Wesentlichen die Zusammensetzung und die schützenden Eigenschaften der Patina.

Der Korrosionsvorgang ist komplex und beinhaltet die Patinabildung, die Auflösung und erneute Festlegung. Als Folge trockener und nasser Ablagerungen kann ein Teil der Patina aufgelöst und von der Oberfläche abgeschwemmt werden, während der andere Teil der Patina auf der Oberfläche verbleibt. Den freigesetzten Metallteil bezeichnet man als Metallabschwemmung.

Der Korrosionsprozess ist hauptsächlich elektrochemischer Natur und tritt an der Phasengrenze zwischen Metall und Patina auf (**Bild 1**). Seine Rate wird definiert als die Menge Metall, die pro Flächen- und Zeiteinheit oxidiert. Diese nimmt im Laufe der Zeit mit zunehmender Patinadicke beträchtlich ab.

Der Metallabschwemmprozess ist das Ergebnis einer durch korrosive atmosphäri-

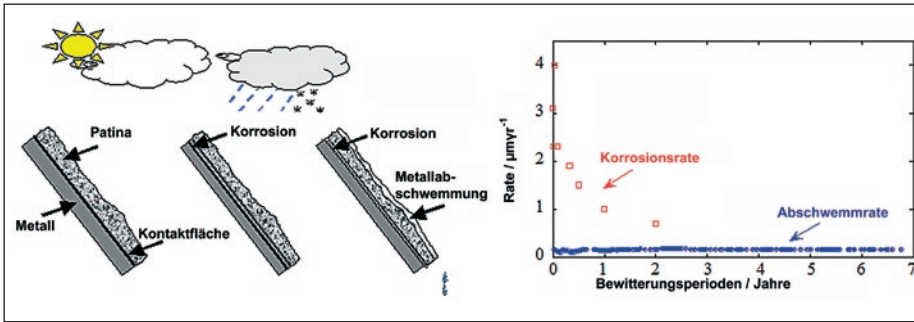


Bild 1: Schematische Darstellung des Korrosions- und Abschwemmprozesses (links). Langzeitfelddaten von natürlich patiniertem Kupferblech (rechts).

sche Einflüsse verursachen chemischen Auflösung von Patinakomponenten, ebenfalls an der Phasengrenze zwischen Patina und Atmosphäre (Bild 1). Die Abschwemmrate wird definiert als die Menge Metall, die von der Patina pro Oberflächen- und Zeiteinheit freigesetzt wird. Über einen längeren Zeitraum betrachtet (Monate, Jahre) bleibt sie weitgehend konstant. Bei der kurzfristigen Betrachtung eines einzigen Niederschlagsvorgangs weisen die Abschwemmraten eine klare Zeitabhängigkeit auf, die durch anfänglich hohe Raten – den sog. „first flush“ gekennzeichnet ist. Mit der Dauer des Regenereignisses kommt es zu deutlich reduzierten, aber konstanten Abschwemmraten. Beide Prozesse werden durch die vorherrschenden Konzentrationen luftfremder Stoffe beeinflusst.

Da der Korrosions- und Abschwemmprozess von unterschiedlichen physikalischen, chemischen und elektrochemischen Prozessen bestimmt und durch diverse atmosphärische Expositionsparameter beeinflusst wird, finden Korrosion und Abschwemmung folglich unabhängig voneinander statt. Beide Prozesse weisen Raten auf, die weder zwingend gleich noch proportional sein müssen. Neuere Studien zeigen, dass die Abschwemmrate beträchtlich unter der Korrosionsrate liegt. Während eines Expositionszeitraumes von zwei bis fünf Jahren wurde für Zink ein Quotient von 50-90% und für Kupfer ein Quotient von 20-50% ermittelt. Der Unterschied zwischen

Korrosions- und Abschwemmrate, dargestellt für Kupfer in Bild 1, ist vor allem auf eine aufeinander folgende Akkumulation bzw. Reduzierung von Metall in der Patina zurückzuführen. Die Korrosionsraten von Kupfer und Zink (Patinierung) sind in der Regel am Anfang höher als die entsprechenden Abschwemmraten. Eine Annäherung der Raten ergibt sich bei längerer Expositionszeit; in der Regel sind dafür bei Zink mehrere Jahre erforderlich, bei Kupfer muss von Jahrzehnten ausgegangen werden.

### Abschwemmraten bei handelsüblichen Baublechen

Die von der Patina freigesetzte Metallmenge hängt von einer Vielzahl interaktiver, ökologischer und expositionsbedingter Parameter ab (Bild 2). Langzeitfeldstudien über Witterungseinflüsse in Stockholm ergaben für natürlich braun und grün patiniertes Kupferblech sowie handelsübliches Bauzink mit und ohne anorganische bzw. organische Beschichtung Abschwemmraten von  $0,8\text{-}2\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  (CU) und  $0,07\text{-}2,9\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$  (Zn). Alle Raten beruhen auf einheitlichen Expositions Voraussetzungen: Die untersuchten Oberflächen aus Kupfer und Zink waren während eines Zeitraumes von fünf und sieben Jahren ungeschützt, mit einer  $45^\circ$ -Neigung südlich ausgerichtet. Innerhalb einzelner Expositionsjahre variierte die jährliche Regenmenge zwischen 450-

$700\text{ mm}\cdot\text{a}^{-1}$ . Es muss betont werden, dass diese Abschwemmraten erheblich niedriger sind als jene geschätzten Daten, die in der Vergangenheit als Grundlage für gesetzliche Maßnahmen dienten und auf alten Gesamtkorrosionsraten basierten.

Die Gesamtabschwemmrate von Kupfer und Zink erhöht sich mit zunehmendem Niederschlagsvolumen und korreliert mit der Windrichtung, der Oberflächenneigung und ihrer Orientierung. Bei geringen Neigungen führen große Regenmengen mit langsamen Fließgeschwindigkeiten auf der Oberfläche (Langzeitkontakt) zu hohen Abschwemmraten. Die Gesamtabschwemmrate von einem Gebäude entspricht folglich der Summe aller Abschwemmraten der einzelnen exponierten Oberflächen. Die tatsächliche Abschwemmrate eines Gebäudes, mit Dächern und Fassaden unterschiedlicher Ausrichtung und Neigung, ist nach diesen Erkenntnissen mindestens 30% niedriger als die Raten, die sich bei einer für die Feldstudien festgelegten Expositionsvoraussetzung von  $45^\circ$  ergeben.

### Ökologische Auswirkungen von Kupfer- und Zinkabschwemmungen

In der Literatur werden in der Regel Gesamtmetallabschwemmraten betrachtet, ohne die chemische Komponentenbildung des freigesetzten Metalls zu berücksichtigen. Werden die Auswirkungen der baulichen Gestaltung, der Umweltbedingungen und der vorherrschenden Schadstoffwerte einbezogen, können solche Daten zur Kalkulation und Schätzung von Metallströmen aus Anwendungen im Bauwesen herangezogen werden. Diese Daten können und sollen jedoch nicht für Prognosen über ökologische Auswirkungen verwendet werden, da hierzu Kenntnisse über die Bioverfügbarkeit erforderlich sind. Veränderungen der chemischen Komponentenbildung und Bioverfügbarkeit während des Eintritts in die Umwelt, Verdünnungseffekte mit Oberflächenwasser sowie die Art und Sensibili-

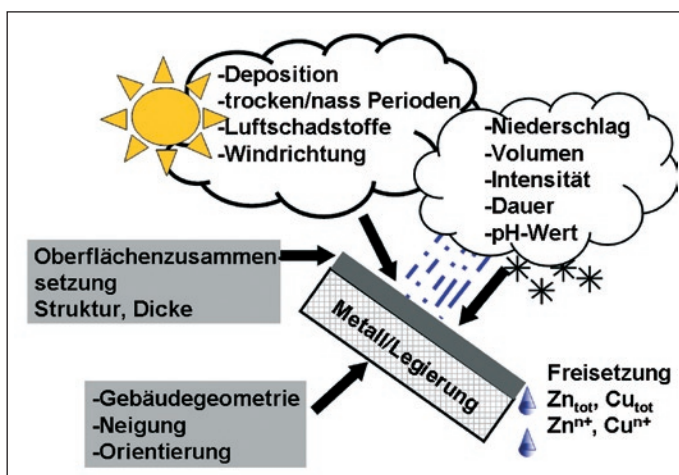


Bild 2: Ökologische Oberflächen- und Expositionsparameter, die die Abschwemmrate von Metall beeinflussen

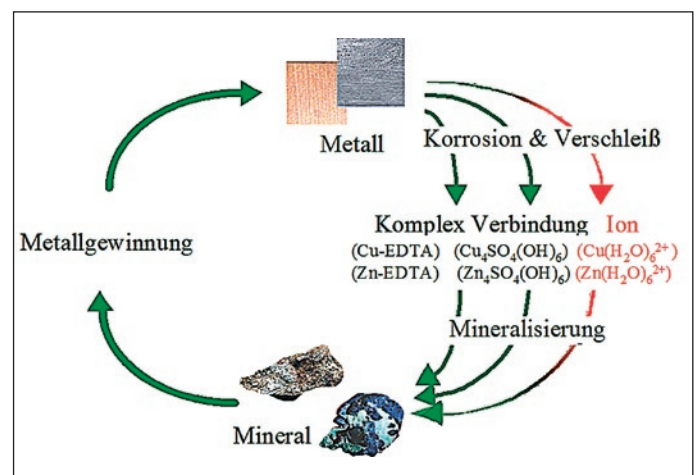


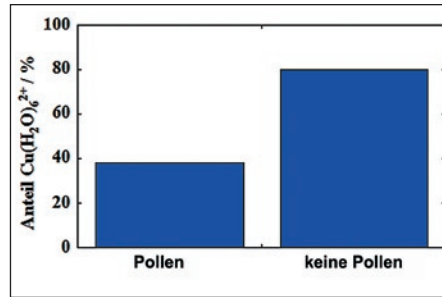
Bild 3: Der natürliche Zyklus von Kupfer und Zink.

tät des betroffenen Ökosystems müssen ebenfalls berücksichtigt werden.

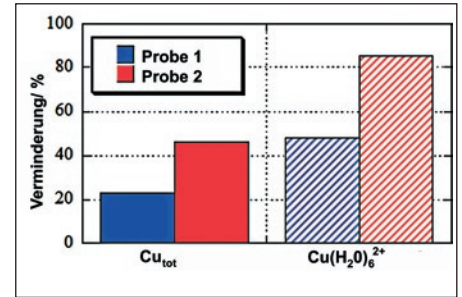
Atmosphärische Korrosion und Metallfreisetzung ist ein natürlicher Zyklus (**Bild 3**): Über einen Extraktionsprozess wird das Mineral (Erz) zum Metall (ein thermodynamisch relativ instabiler Zustand); verschiedene Umwandlungsprozesse wie Korrosion und Abschwemmung werden durchlaufen und dabei wieder eine mineralische Form (der stabilste Zustand im Leben der Metalle) zurückgebildet.

Während dieser Rückbildung zu einer mineralischen Form kann das Metall in verschiedenen chemischen Formen existieren, von denen das freie (hydratisierte) Metallion der Zustand mit der größten Bioverfügbarkeit ist. In einer festen chemischen Verbindung hat das Metall meist eine sehr viel geringere Bioverfügbarkeit und kann schlechter mit den Organismen in der Umwelt interagieren als eine ionische Spezies. Unmittelbare Messungen von Metallfreisetzungen in dem Moment, in dem Abschwemmwasser das Dach verlässt, zeigten, dass der größte Teil der freigesetzten Metalle in einer ionischen und demzufolge bioverfügbaren Form vorliegt. Als Ergebnis von Komplexierung (Festlegung in einem Molekülverbund), Reaktion mit natürlicher organischer Materie und anorganischen Bestandteilen der Umwelt, wird der Teil des bioverfügbaren Kupfers und Zinks nach der Freisetzung und während der Interaktion mit der Umwelt hingegen beträchtlich sinken. Die Darstellung für Kupfer in **Bild 4** zeigt eine deutliche Differenz zwischen den freien Kupferionen im Abschwemmwasser und den über verschiedene Zeiträume genommenen Proben mit und ohne Pollenablagerung (Organisches Material für die Komplexierung von Metallionen). Zink zeigt ein ähnliches Verhalten.

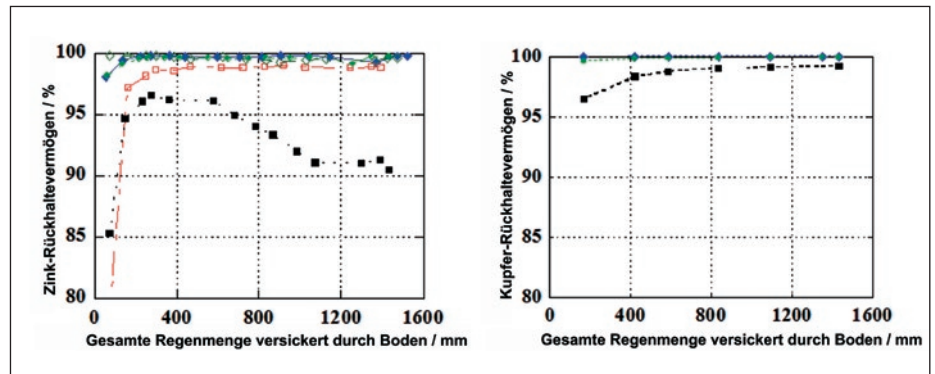
Abschwemmwasser von einem Dach oder Gebäude wird typischerweise durch Fallrohre über die Kanalisation zu einer Abwasseraufbereitungsanlage oder auf Oberflächen in der näheren Umgebung des Daches geleitet. Die ökologischen Auswirkungen der Bioverfügbarkeit variieren bei unterschiedlichen chemischen Verbindungen von Kupfer und Zink. Veränderungen müssen nicht nur in der Gesamtmetallkonzentration beobachtet werden, sondern auch bei der Metallkomponentenbildung auf dem Weg von der Entstehung bis zur Ablagerung in einer ökologischen Interaktion. Ökologische Interaktionen mit verschiedenen absorbierenden Materialien (z.B. Kalkstein und Erdreich) führen zu Veränderungen der Konzentration und der chemischen Komponentenbildung. Unterschiedliche Phasen innerhalb der absorbierenden Materialien führen zu einer Anzahl von physikalisch-chemischen Prozessen. Ungeachtet der Prozesse, führt die Immobilisierung zu einer verringerten Konzentration und Bioverfügbarkeit von Kupfer und Zink im Abschwemmwasser.



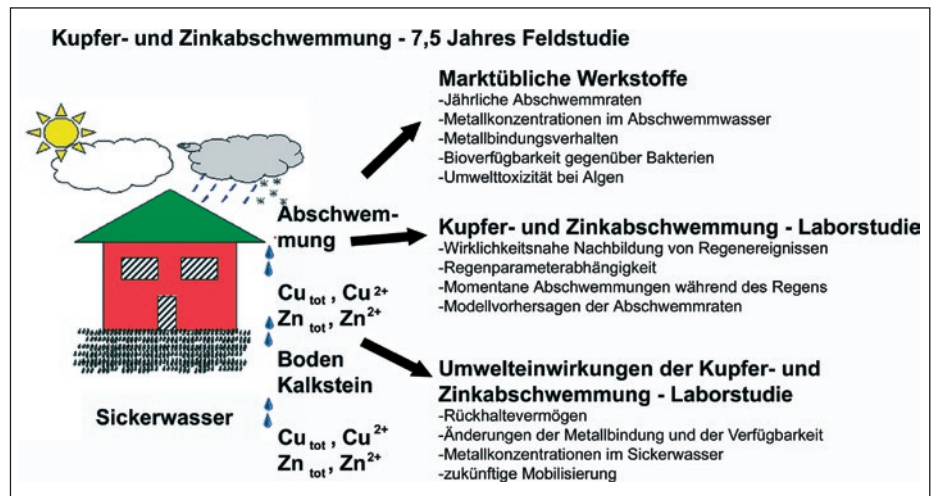
**Bild 4:** Veränderungen der chemischen Komponentenbildung von Kupfer bei natürlicher Abschwemmung während zweier Untersuchungszeiträume mit und ohne Pollenablagerung.



**Bild 5:** Reduzierung der freigesetzten Konzentration des gesamten Kupfers und der Teil des freien Kupferions (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> in natürlichem Abschwemmwasser nach Kontakt mit Kalkstein während zweier unterschiedlicher Untersuchungszeiträume.



**Bild 6:** Die Fähigkeit repräsentativer europäischer Böden, Zink (links) und Kupfer (rechts) in künstlichem Abschwemmwasser zurückzuhalten (entspricht 3 Jahren kontinuierlichen Regens).



**Bild 7:** Die wichtigsten Erkenntnisse über die ökologische Interaktion von Kupfer- und Zinkabschwemmung von Baublechen, die im Rahmen der fächerübergreifenden Forschungsarbeiten an der KTH erzielt wurden.

**Bild 5** zeigt für zwei Untersuchungszeiträume während einer 1,5-jährigen Feldexposition, dass die Gesamtkonzentration von Kupfer im Abschwemmwasser durch Kontakt mit Kalkstein abnimmt. In höherem Maße gilt dies auch für die Konzentration von Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>. Bioverfügbarkeitstests (mit Bakterien) im Abschwemmwasser, das durch Kalkstein sickert, zeigen, dass die Bioverfügbarkeit geringer ist und in direkter Verbindung mit der Konzentration von Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> steht. Diese Feststellung stimmt mit dem Modell der Komponentenbildung (MinteqA2), das Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> zeigt, überein; im Abschwemmwasser finden sich

nicht bioverfügbare Verbindungen wie CuCO<sub>3</sub>(aq).

Die in parallel durchgeführten Experimenten abgeschätzten Auswirkungen spezifischer Parameter auf die Immobilisierungskapazität zeigen, dass die Kupferkonzentration im Abschwemmwasser sowie die spezifische Oberfläche von Kalksteinpartikeln und die Kalksteinmenge entscheidenden Einfluss auf die Rückhaltekapazität von Kupfer haben. Durch Optimierung dieser Parameter können bis zu 98% des gesamten Kupfers im Abschwemmwasser durch Kalkstein zurückgehalten werden. Repräsentative Böden europäischer Städte

zeigten eine große Metallrückhaltekapazität. (**Bild 6**). Dies ergaben separate Kaskadenuntersuchungen, bei denen ein konstanter Fluss und eine konstante Fracht von zink- bzw. kupferhaltigem Abschwemmwasser durch Böden mit unterschiedlichen Charakteristika (pH, organischer Gehalt, Ton, etc.) sickerten. Die Ergebnisse simulieren eine dreijährige kontinuierliche Einwirkung (bei einer angenommenen jährlichen Regenmenge von  $500 \text{ mm} \times \text{a}^{-1}$ ). Die Ergebnisse der untersuchten Bodensysteme zeigten, dass 85 bis 99% des gesamten Zinks und zwischen 96 und 99% des Kupfers im Boden zurückgehalten werden. Die zu Beginn etwas geringere Rückhaltekapazität liegt an der anfänglichen Komponentenbildung mit mobilen organischen Liganden (Reaktionspartnern). Die geringere Rückhaltekapazität von Zink in einem der untersuchten Böden ist auf einen niedrigen Boden-pH-Wert (4,9) mit reduzierter Anzahl verfügbarer Reaktionspartner zurückzuführen.

Das Computermodell der chemischen Komponentenbildung von Zink im versickernden Abschwemmwasser (WHAM) lässt darauf schließen, dass ca. 90% des gesamten Zinks während der Interaktion mit dem Boden organische Verbindungen bildet, was seine Bioverfügbarkeit beträcht-

lich reduziert. Ähnliche Erkenntnisse ergaben sich für Kupfer: Der größte Teil des Kupfers im Sickerwasser bildet mit organischer Materie Verbindungen, nur ein kleiner Teil ( $<0,05\%$ ) ist als  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  vorhanden.

Die Ergebnisse zeigen, dass der bioverfügbare Teil nach der Interaktion beträchtlich sinkt, und zwar auf Konzentrationen,

### Interessante Ergebnisse durch Bündelung von drei Wissenschaftszweigen

die meist unter den ökotoxischen Konzentrationen liegen, die für unterschiedliche Biosonden wie z.B. grüne Algen angegeben werden.

### Zusammenfassung

Im interdisziplinären Forschungsprojekt wurden Korrosionswissenschaft, aquatische Ökotoxikologie und Bodenwissenschaft zusammengeführt. Das Ziel war, ein größeres und breiteres Wissen über den durch atmosphärische Korrosion bewirkten Abschwemmprozess von Kupfer und

Zink zu gewinnen und die ökologische Interaktion dieser Abschwemmungen mit Materialien in der näheren Umgebung von Gebäuden zu erläutern. Die wichtigsten Erkenntnisse sind in **Bild 7** zusammengefasst. Alle Daten sind im Rahmen der Bewertung und des Managements des Umweltrisikos als Grundlage für nachhaltige Entscheidungen und gesetzliche Maßnahmen anzuwenden.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass die bioverfügbarsten Formen von Kupfer und Zink bereits in der unmittelbaren Umgebung des Daches eine rasche und erhebliche Reduzierung erfahren.

Weitere Informationen zum Forschungsprojekt finden Sie auf der Webseite sowie in den dort genannten Referenztexten.

<http://www.corrosionscience.se>

#### Literaturhinweis:

[1] Hullmann, H.; Kraft, U.: Kupfer- und Zinkabschwemmungen von Metalldächern. WLB Wasser, Luft und Boden 46 (2002) Nr. 10, S. 26-31