

# oekotoxzentrum news

12. Ausgabe Mai 2016

Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie | Eawag-EPFL



Ökotoxizität von Korrosionsschutzmitteln .....	3
Passivsammler als Schadstoff-Fahnder finden PCB-Quelle in der Birs .....	5
Sedimentqualität in der Venoge .....	7
Entwicklung eines neuen Regenwurmtests .....	8
Kurzmeldungen aus dem Oekotoxzentrum .....	9
Ökotoxikologie anderswo .....	12



## Ökotoxizität von Korrosionsschutzmitteln

**Korrosionsschutzmittel schützen Stahlteile vor oxidativen Angriffen, es können aber auch Inhaltsstoffe ausgewaschen werden, die schädliche Effekte aus Wasserorganismen haben. Zwei der vier vom Oekotoxzentrum untersuchten Korrosionsschutzmittel gaben im Versuch ökotoxisch und östrogen wirkende Stoffe ab.**

Stahl ist wegen seiner Festigkeit und Härte ein wichtiger Werkstoff für zahlreiche Anwendungen. Jedoch können Witterung und zusätzliche Belastungsfaktoren wie Salz oder Kondenswasser das Material oxidieren, so dass die Stahloberfläche als Schutz meist mit Korrosionsschutzmitteln behandelt wird. Besonders gross ist die Beanspruchung im Stahlwasserbau, wo der Stahl in ständigem Kontakt mit Wasser steht: so zum Beispiel beim Einsatz in Brückenpfeilern, Schleusentoren oder Wasserkraftwerken. Ohne einen langlebigen und funktionsfähigen Korrosionsschutz würden viele Stahlbauteile bereits nach wenigen Jahren ihre Festigkeit verlieren.

### Effizienter Korrosionsschutz ist notwendig

Um einen Angriff auf die Stahloberfläche zu verhindern, wird diese meist mit Metallen oder Kunststoffen beschichtet. Eine metallische Grundbeschichtung – so wie Zinkstaub, Aluminiumstaub oder Eisenglimmer – kann auch mit einer organischen Deckbeschichtung aus Epoxidharzen oder Polyurethanen kombiniert werden. Doch es ist nur wenig darüber bekannt, ob Inhaltsstoffe ins umgebende Wasser ausgewaschen werden und wie toxisch diese auf Umweltorganismen wirken. Daher hat das Bundesamt für Umwelt das Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik (UMTEC) der Hochschule für Technik Rapperswil und das Oekotoxzentrum beauftragt, diese Lücke zu füllen. Mit einer Marktrecherche analysierten die Wissenschaftler zunächst, welche Korrosionsschutzmittel in der Schweiz am meisten eingesetzt werden. Anschliessend untersuchten sie, wie die Stoffe ausgewaschen werden und welche Wirkung sie auf Wasserorganismen haben.

### Bedenkliche Epoxidharze

In der Schweiz werden jedes Jahr insgesamt 315 bis 490 Tonnen organische Korrosionsschutzmittel verbraucht. Dabei führen Epoxidharze mit einem Marktanteil von 40 bis 60 % die Liste an, gefolgt von Polyharnstoffen und Kunstharz-Kombinationen. Basierend auf dem Schweizer Verbrauch und der Toxizität wurden die in der Schweiz verwendeten Korrosionsschutzmittel priorisiert. «Toxikologisch besonders bedenklich sind Epoxidharze», erklärt Etienne Vermeirssen von Oekotoxzentrum. «Sie enthalten nämlich durch die Herstellung bedingt Bisphenol A (BPA), das östrogen wirkt und so das Hormonsystem beeinflusst. Im Lauf der Zeit kann BPA aus den Harzen an

die Oberfläche wandern und ausgewaschen werden.» Ausserdem können in den Harzen weitere schädliche Stoffe enthalten sein, die im Rahmen dieser Studie nicht näher bestimmt wurden, wie zum Beispiel Nonylphenol und p-tert-Butylphenol. Für die Studie wählten die Wissenschaftler daher vier Korrosionsschutzmittel aus der Gruppe der Epoxidharze aus, die im weiteren aus Gründen der Anonymität als Produkt 1 bis 4 bezeichnet werden.

Die organischen Beschichtungen wurden gemäss den technischen Datenblättern verarbeitet und auf Glasplatten als Trägermaterial ausgebracht. «Wir wollten die ökotoxikologischen Effekte nur für die obersten Deckbeschichtungen ermitteln, weil diese eine höhere toxikologische Relevanz haben, und haben deswegen nur diese aufgebracht und untersucht», sagt Michael Burkhardt vom Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik der HSR. Die Wissenschaftler trockneten die beschichteten Prüfkörper 1 oder 7 Tage lang und schüttelten sie 7 Tage in deionisiertem Wasser. Anschliessend wurde das Auswaschwasser chemisch auf BPA, das ähnlich wirkende Bisphenol F (BPF) und BPA-diglycidylether analysiert. Epoxidharze bestehen oft aus Gemischen von BPA-diglycidylether (BADGE) und BPF-diglycidylether (BFDGE).

### Biotests ermitteln Toxizität

Um Effekte auf Wasserorganismen nachzuweisen, untersuchten die Forscher die hormonelle Wirkung des Eluats mit dem Hefezell-östrogentest (L-YES). Ebenfalls eingesetzt wurden verschiedene CALUX-Tests mit menschlichen Zellkulturen, die nicht nur Östrogene sondern auch andere hormonaktive Substanzen wie zum Beispiel Anti-Androgene detektieren. Ausserdem wurde die Wirkung auf Leuchtbakterien, Algen und Wasserflöhe im Biotest geprüft.

Produkt 1 war im Leuchtbakterien-Test auffallend toxisch und zeigte im L-YES und im CALUX-Test eine hormonelle Wirkung. In der chemischen Analyse fanden die Wissenschaftler jedoch nur relativ geringe Mengen (1-2 µg/L) BPA, BPF und BADGE, so dass nicht klar ist, welche Substanz für die Toxizität und die hormonelle Wirkung verantwortlich war. Produkt 3 zeigte starke Effekte in den östrogenen Wirkungstests L-YES und ER-CALUX und im anti-androgenen Wirkungstest AR-CALUX; es wirkte auch sehr toxisch auf die Wasserflöhe



he. In der chemischen Analyse wurden im Eluat 6890 bzw. 10400  $\mu\text{g}$  BPA/L gemessen: Diese Konzentrationen sind rund 7000-mal grösser als der vom Oekotoxzentrum vorgeschlagene Grenzwert von 1.5  $\mu\text{g}$  BPA/L, der auf Basis der toxischen Wirkung auf Wasserorganismen abgeleitet wurde. Die hohen BPA-Konzentrationen erklären allerdings nur teilweise die hohe Toxizität des Produkts auf die Wasserflöhe, während sich die hormonelle Wirkung gut auf das BPA zurückführen lässt. Das vom Oekotoxzentrum vorgeschlagene Qualitätskriterium für östrogen wirkende Stoffe liegt bei 0.4 ng/L 17 $\beta$ -Estradiol-Äquivalenten. Um diesen Grenzwert einzuhalten, müsste das Eluat von Produkt 1 um das 60-fache und das Eluat von Produkt 3 um das 1400-fache verdünnt werden. Produkte 2 und 4 waren deutlich weniger toxisch: Produkt 2 zeigte nur im Wasserflohtest einen geringen toxischen Effekt und Produkt 4 war in allen Biotests unauffällig. Die Konzentrationen an BPA und BPF lagen unterhalb oder geringfügig oberhalb der chemischen Bestimmungsgrenze.

### **Geeignetes Konzept zur Bewertung?**

Noch gibt es kein Schema, um Korrosionsschutzmittel im Stahlwasserbau oder Stahlhochbau auf der Basis von Biotestergebnissen zu bewerten. Das Deutsche Institut für Bautechnik (DIBt, Berlin) hat allerdings ein Konzept für erdberührende Bauprodukte entwickelt, um den möglichen Einfluss auf Boden und Grundwasser abzuschätzen. Das Konzept basiert auf der toxischen Wirkung der Prüfstoffe im Leuchtbakterientest, im Wasserflohtest und im Algentest. Bei einem begründeten Verdacht für toxische Substanzen sollen auch Mutagenitätstests und Fischtests bzw. Fischeitests durchgeführt werden. Nach diesem Konzept erfüllt ein Eluat die Anforderungen, wenn maximal eine 8-fache Verdünnung im Leuchtbakterientest und eine 4-fache Verdünnung im Daphnien- und Algen-Test benötigt werden, um weniger als 20% des maximal möglichen toxischen Effekts auszulösen. Ausserdem dürfen in der Rezeptur keine Substanzen mit mutagenem oder fischtoxischem Effektpotential enthalten sein.

Auf Basis der Dosiswirkungsbeziehungen wurde für die vier Korrosionsschutzmittel berechnet, bei welcher Verdünnungsstufe die 20 %ige Effektschwelle EC20 erreicht wird. Nach dem DIBt Konzept erfüllt nur Produkt 4 die Anforderungen vollständig. Bei Produkt 1

ist vor allem die Wirkung auf die Leuchtbakterien sehr problematisch und überschreitet die Anforderungen rund 160-fach. Produkt 3 ist im Wasserflohtest problematisch mit einer ca. 16-fachen Überschreitung des Kriteriums. Östrogene Effekte werden im Schema allerdings nicht berücksichtigt.

Das DIBt-Schema zur Bewertung von Eluaten aus Baumaterialien erscheint als ein vielversprechender Ansatz, um die gemessenen Biotest-Resultate für organische Beschichtungen im Stahlhochbau und Stahlwasserbau einordnen zu können. In der Realität treten allerdings in vielen Anwendungsbereichen des Stahlwasserbaus höhere Verdünnungen auf als im Versuch. Somit stellt der Versuch ein «Worst-Case-Szenario» dar. Um aus den im Labor ermittelten Schadstoffkonzentrationen die erwarteten Umweltkonzentrationen unter «natürlichen Bedingungen» zu bestimmen, wäre eine Übertragungsfunktion notwendig. Dennoch ist die Bewertung der Studienergebnisse mit dem DIBt Schema geeignet, um eine erste Orientierung zur Auswaschung und Ökotoxizität zu geben. Das European Committee for Standardization (CEN) ist derzeit daran, das DIBt Schema mit Hilfe eines technischen Berichts auf EU-Ebene zu verbreiten.

Mehr Informationen finden Sie im Projektbericht «Organische Beschichtungen im Schweizer Stahlbau und deren Ökotoxizität» unter [www.oekotoxzentrum.ch/news-publikationen/berichte](http://www.oekotoxzentrum.ch/news-publikationen/berichte)

### **Kontakt:**

Etienne Vermeirssen, [etienne.vermeirssen@oekotoxzentrum.ch](mailto:etienne.vermeirssen@oekotoxzentrum.ch)  
Michael Burkhardt, [michael.burkhardt@hsr.ch](mailto:michael.burkhardt@hsr.ch)