

Ecotoxicological assessment of corrosion protection products used on hydraulic steel structures

Etiënne Vermeirssen, *Conrad Dietschweiler*,
Inge Werner, *Michael Burkhardt*



Background: Protect steel from corrosion

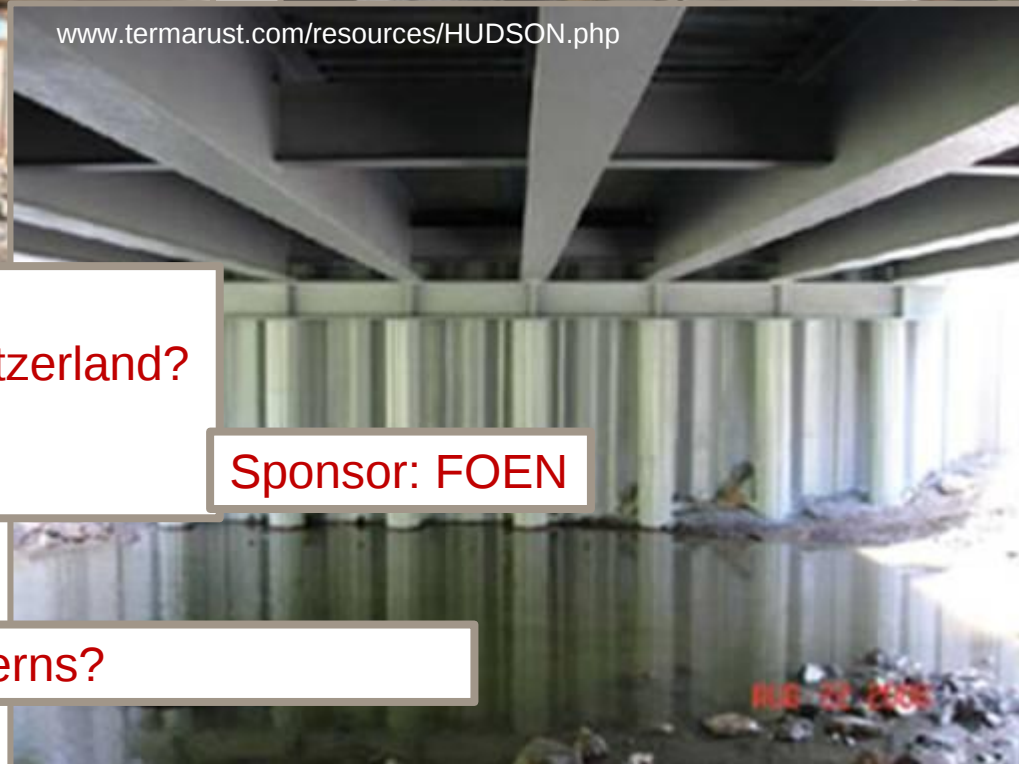
www.termarust.com/resources/HUDSON.php



www.eaglecoatings.net/content/rustgrip/projectpictures/BridgePictures.htm



www.termarust.com/resources/HUDSON.php



Questions

- Which products are used in Switzerland?
- How much is used?
- ...

Sponsor: FOEN

- Are there ecotoxicological concerns?

Deutsches Institut für Bautechnik DIBt – Centre of Competence for Construction, Berlin (2009, 2011)

Antlicher Teil

DOI: 10.1002/dibt.200930029

Deutsches Institut für Bautechnik

Grundsätze zur Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser*

Teil I

Mai 2009

Vorbemerkung

Diese Grundsätze dienen der Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser bei der Erteilung allgemeiner bauaufsichtlicher Zulassungen durch das Deutsche Institut für Bautechnik. Das Grundwasser und der Boden sind Schutzgüter. Ihren Schutz regeln die Wassergesetze und das Bodenschutzrecht. Im Rahmen der Landesbauordnungen sind Gefahren für die natürlichen Lebensgrundlagen abzuwehren, die von baulichen Anlagen oder Teilen von ihnen ausgehen. Aufgrund der Unvollständigkeit der Medien „Grundwasser“ und „Boden“ kann nach den Landesbauordnungen kein vom Wasser- und Bodenrecht abweichendes Schutzniveau gelten.

Diese Grundsätze wurden von der Projektgruppe „Boden- und Grundwassergefährdung durch Baustoffe – Analyse, Bewertung“ erarbeitet. Diese ressortübergreifende Projektgruppe wurde auf Empfehlung des Grundsatzsausschusses für die Beratung des Deutschen Instituts für Bautechnik im Zusammenhang mit Fragen des Gewässer- und Bodenschutzes (GA 3) gegründet, um ein fachübergreifendes Konzept zur Bewertung möglicher schädlicher Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser zu entwickeln. In der Projektgruppe haben unter anderem Vertreter der Bund/Länderarbeitsgemeinschaften Abfall, Boden und Wasser mitgearbeitet. Die Bund/Länderarbeitsgemeinschaften haben den hier vorliegenden Grundsätzen zugestimmt.¹ Der Grundsatzsausschuss für die Beratung des Deutschen Instituts für Bautechnik im Zusammenhang mit Fragen des Gewässer- und Bodenschutzes (GA 3) hat diese Grundsätze am 9. November 2004 verabschiedet.

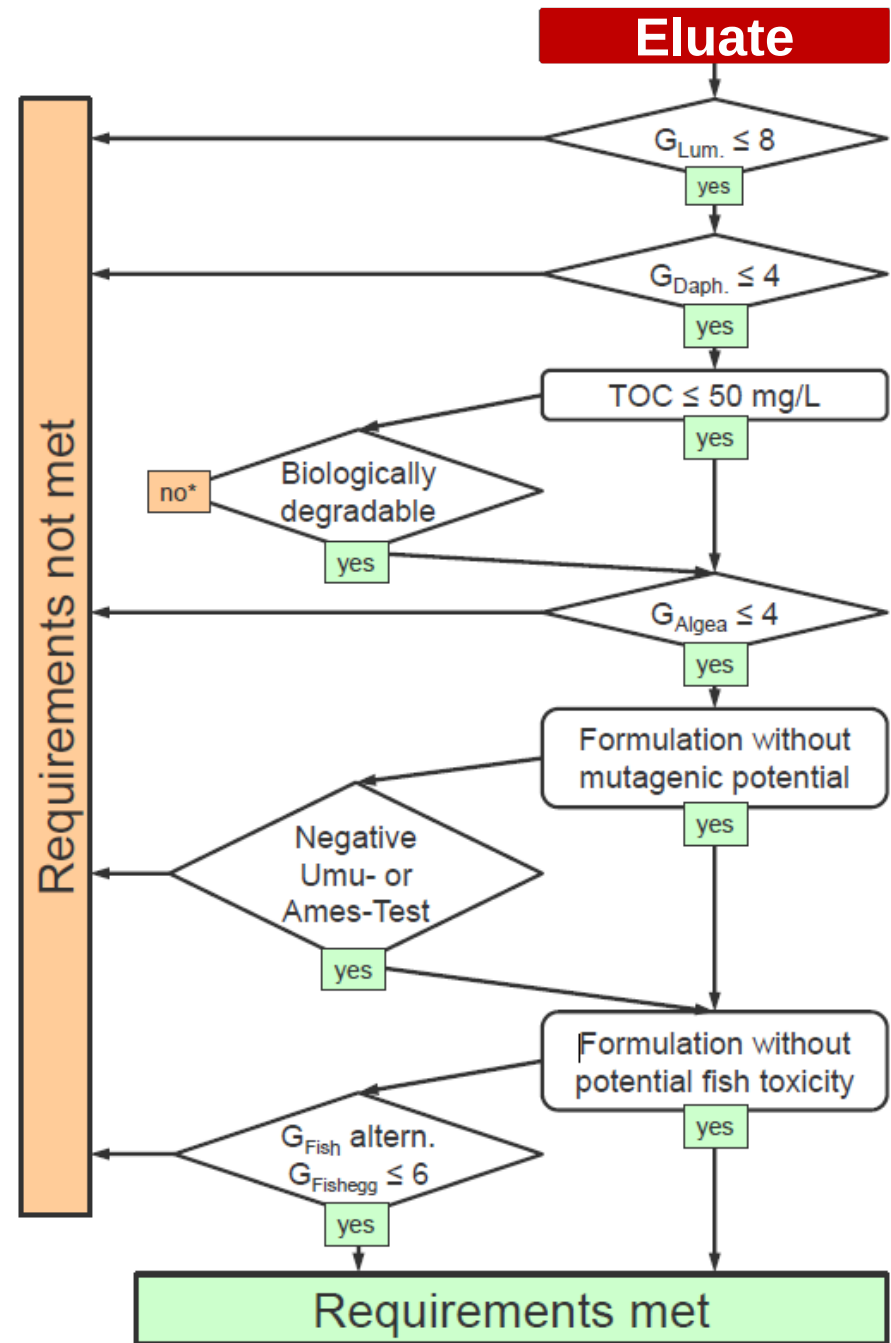
Anhang ID 2 wurde gemäß Beschluss der Fachkommission Bautechnik in der 169. Sitzung am 28.02./01.03.2007 um eine Übergangsregelung für die betroffene Industrie zu schärfen ergänzt.

Prüfverfahren, Überwachungen und Zertifizierungen, die von Stellen eines anderen Mitgliedstaates der Europäischen Union oder der Türkei oder eines EFTA-Staates, der Vertragspartei des Abkommens über den europäischen Wirtschaftsraum ist, erbracht werden, sind ebenfalls anzuerkennen, sofern die Stellen auf Grund ihrer Qualifikation, Integrität, Unparteilichkeit und technischen Ausstattung Gewähr dafür bieten, die Prüfung, Überwachung bzw. Zertifizierung gleichermaßen sachgerecht und ausgiebig durchzuführen. Diese Voraussetzungen gelten insbesondere als erfüllt, wenn die Stellen nach Artikel 16 der Richtlinie 89/106/EWG vom 21. Dezember 1988 für diesen Zweck zugelassen worden sind.

Diese Grundsätze gliedern sich in zwei Teile. In Teil I wird das Konzept zur Bewertung von Bauprodukten hinsichtlich der Besorgnis des Entstehens einer schädlichen Bodenveränderung und hinsichtlich der Besorgnis einer schädlichen Verunreinigung des Grundwassers oder einer sonstigen nachteiligen Veränderung seiner Eigenschaften beschrieben. In Teil II wird das Bewertungskonzept an ausgewählten Bauprodukten konkretisiert.

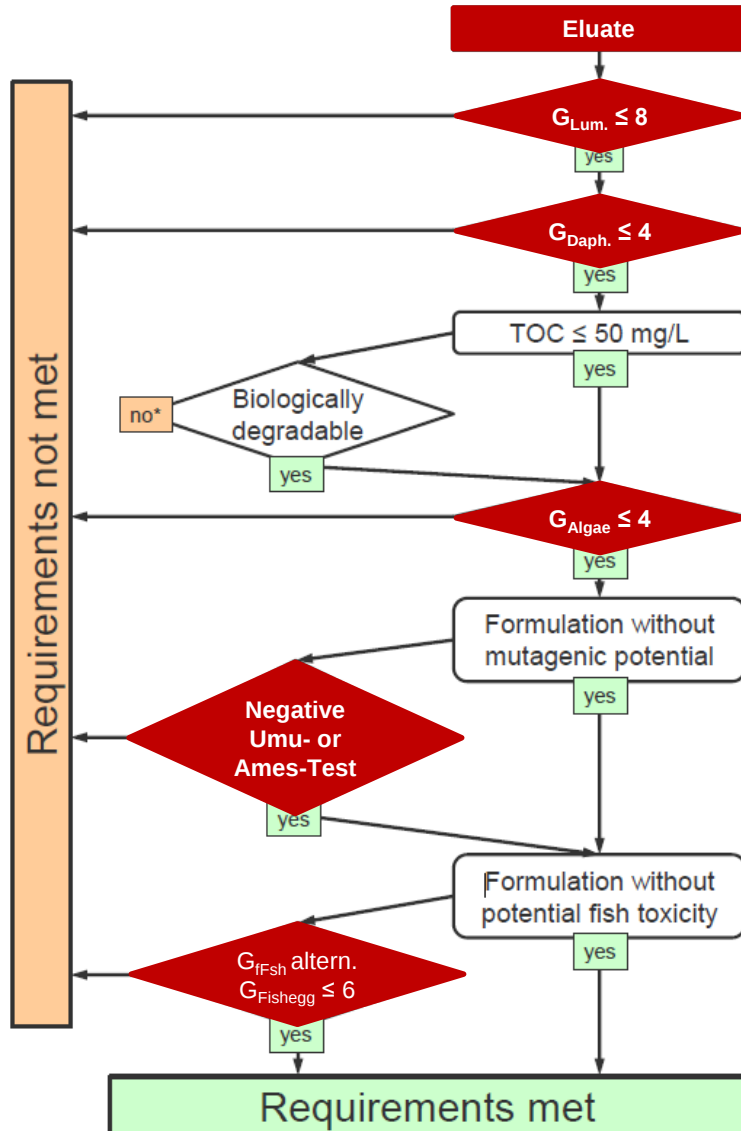
* Die Verpflichtungen aus der Richtlinie 98/34/EG über ein Informationsverfahren auf dem Gebiet der Normen und technischen Vorschriften (in der aktuellen Fassung abrufbar im Internet unter www.europa.eu.int) sind beachtet worden.

¹ Dieses gilt nicht für die Übergangsregelung in Anhang ID 2, die nach Freistellung der Bund/Länderarbeitsgemeinschaften Abfall, Wasser und Boden nicht mit der Beschlusslage der ÜMK vereinbar ist und daher von diesen nicht als Grundlage für den Vollzug des Umweltschutzes anerkannt wird.





Bioassays / steps in the DIBt scheme



Bacteria: <12.5% sample <20% effect

Daphnia: <25% sample <20% effect

...TOC

Algae: <25% sample <20% effect

Genotoxicity/mutagenicity: "CALUX-p53"

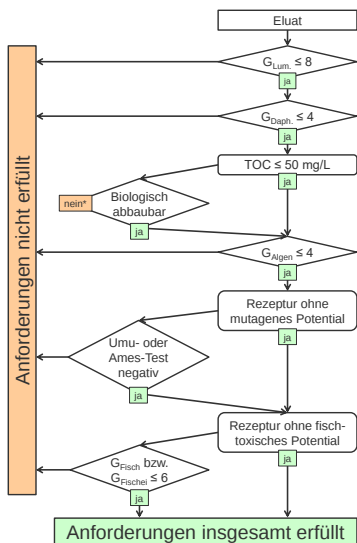
Five further CALUX / yeast estrogen screen



Project stages: HSR >> Ecotox Centre

- Market research
- Four products selected on the basis of: market share; ingredients (Bisphenol A)
- Apply the products onto glass plates
- Generate leachates using immersion methods
- Bioassays:

- Endocrine effects (yeast estrogen screen; six CALUX)
- Bioluminescence (bacteria)
- Reproduction (water fleas)
- Photosynthesis and growth (algae)



DIBt evaluation scheme

Product application and leaching

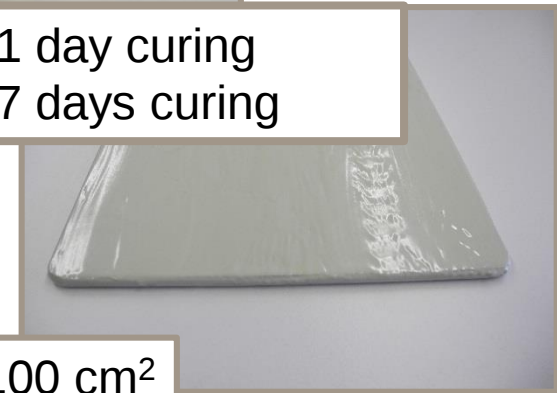
There are standards for
generating leachates:
EN16105; CEN TS 16637-1/2/3

100 mL deionised water
7 days shaking
15 replicates → 1.5 L leachate



Test 1:
Test 2:

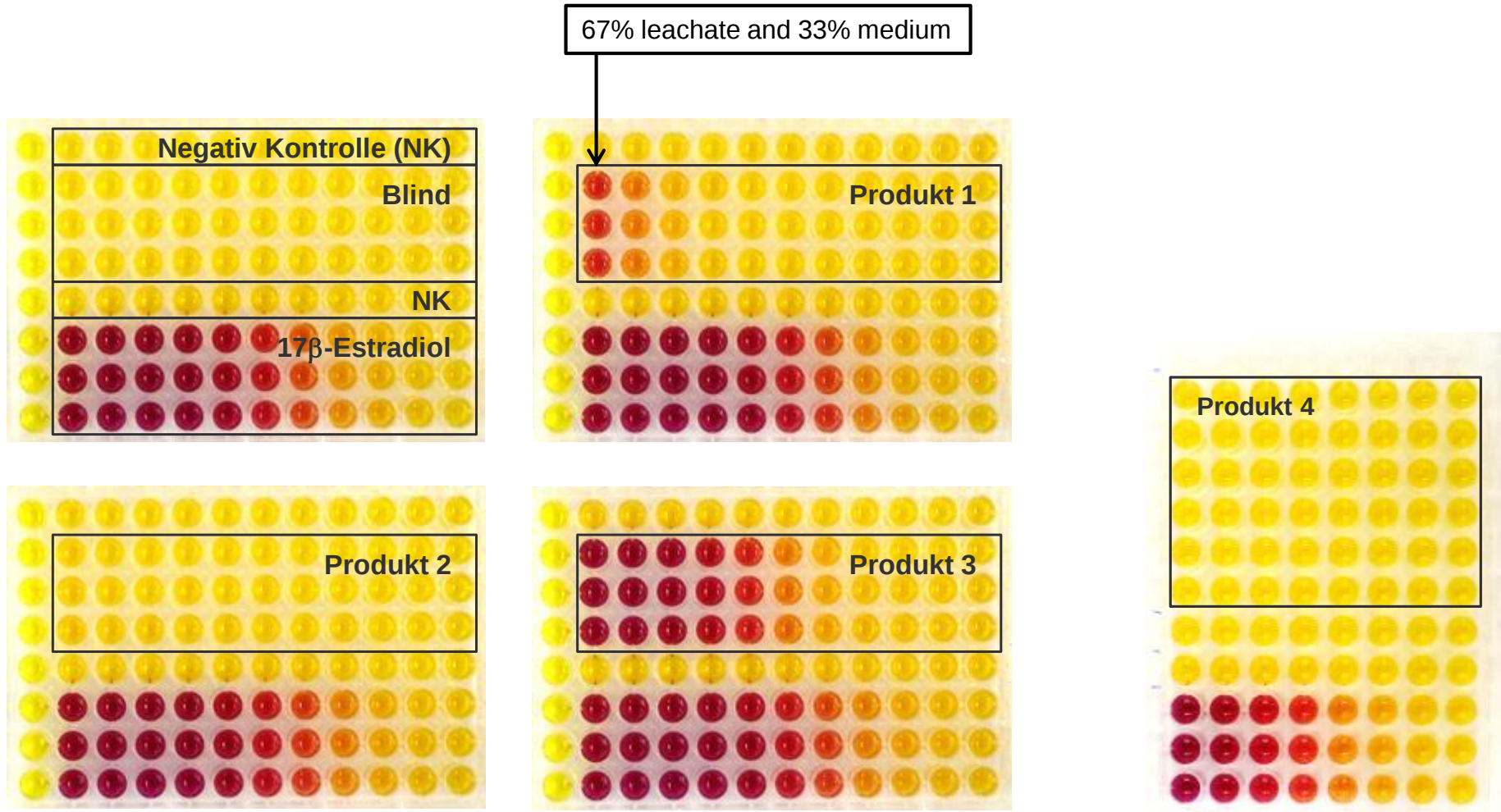
1 day curing
7 days curing



100 cm²

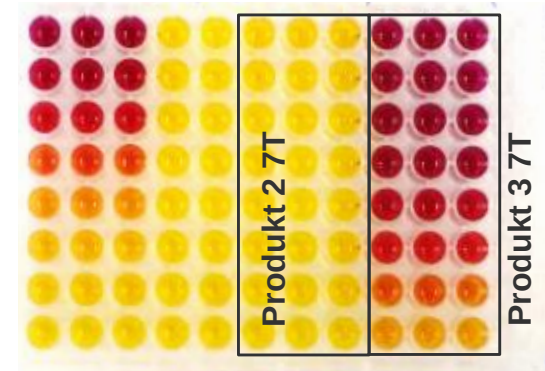
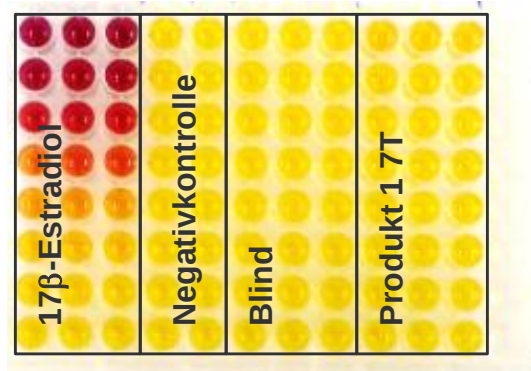


YES (ISO 19040-1) – Products after 1 day curing

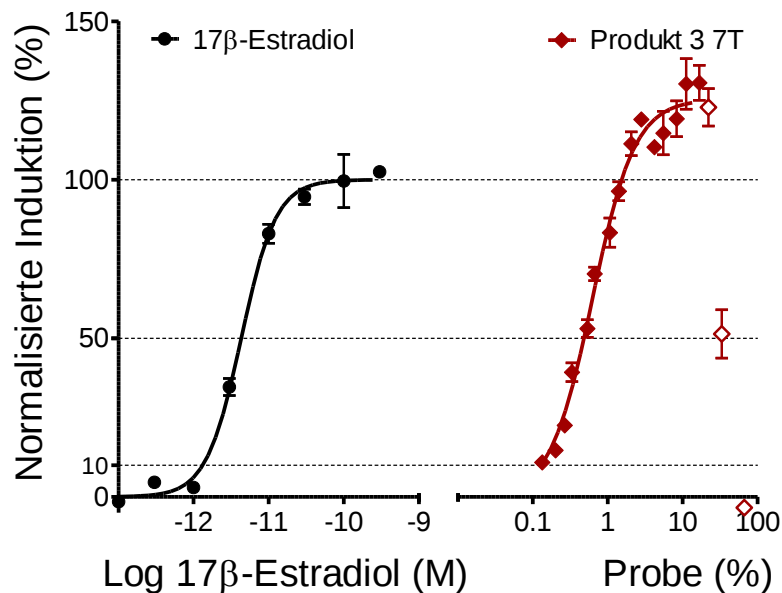




Evaluation with YES (7 days curing)



Concentration effect curve of ER α -CALUX (superinduction $\rightarrow$ BPA)





LC-MS/MS quantification of bisphenol A (BPA)

1 day curing

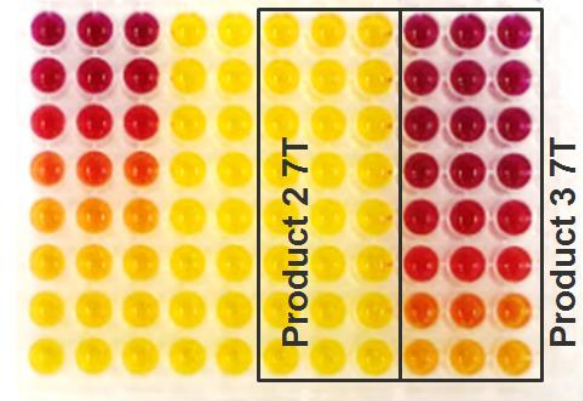
	Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	TOC (mg/L)	BPA ($\mu\text{g}/\text{L}$)
Product 1	6.3	9.3	2
Product 2	42.2	12.5	2
Product 3	25.0	19.7	6'890
Product 4	5.3	3.7	<100
Control	6.8	2.1	<1

7 days curing

	Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	TOC (mg/L)	BPA ($\mu\text{g}/\text{L}$)
Product 1	4.2	3.3	<1
Product 2	73.0	11.2	2
Product 3	46.7	37.1	10'400
Product 4	6.6	0.8	<10
Control	3.8	0.9	<1

Does BPA explain the effects?

	Toxic Units close to 1
Product 1 1T	no
Product 1 7T	-
Product 3 1T	yes
Product 3 7T	yes

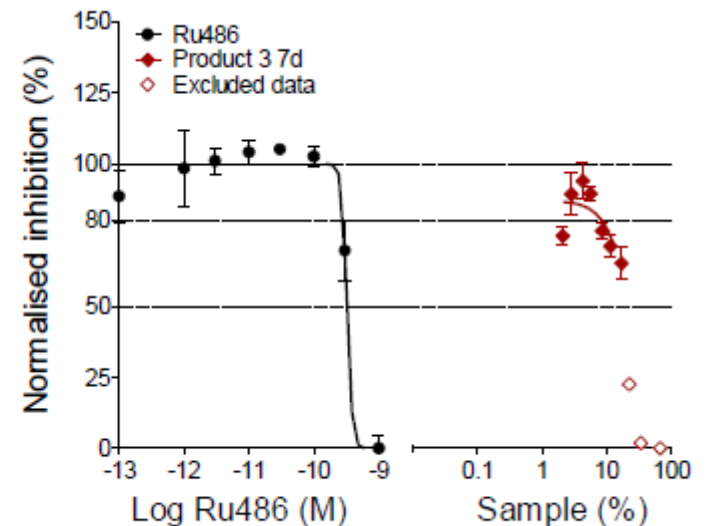
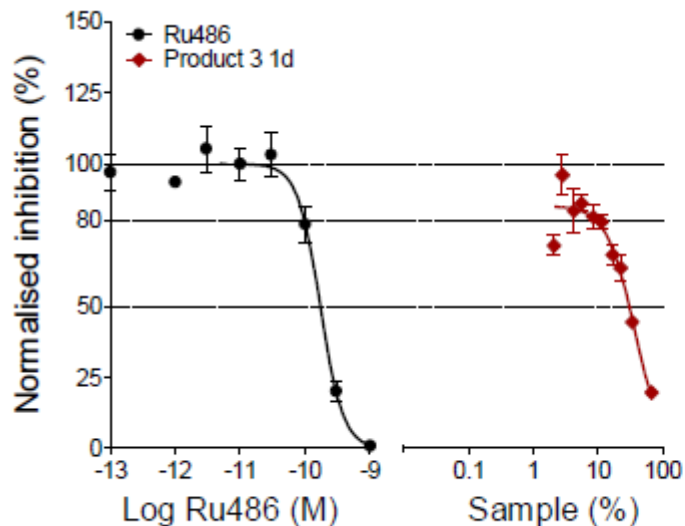
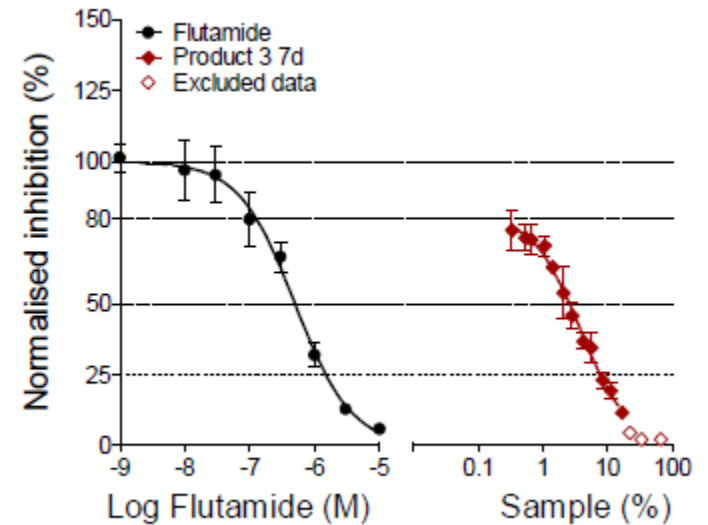
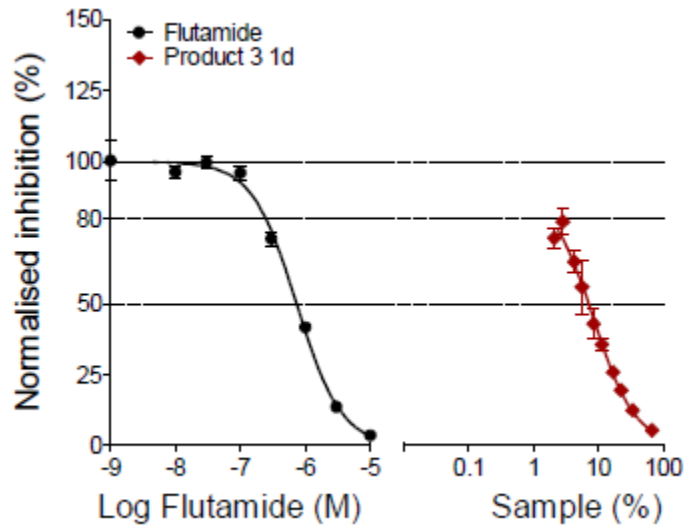


1 Tag Trocknung			
	Leitfähigkeit [µS/cm]	TOC [mg/L]	BPA [µg/L]
Produkt 1	6.3	9.3	2
Produkt 2	42.2	12.5	2
Produkt 3	25.0	19.7	6'890
Produkt 4	5.3	3.7	<100
Blindprobe	6.8	2.1	<1

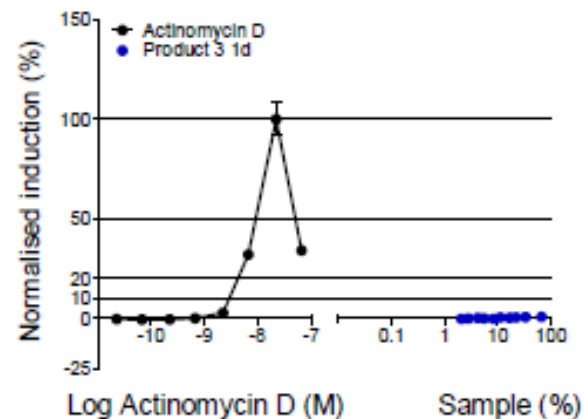
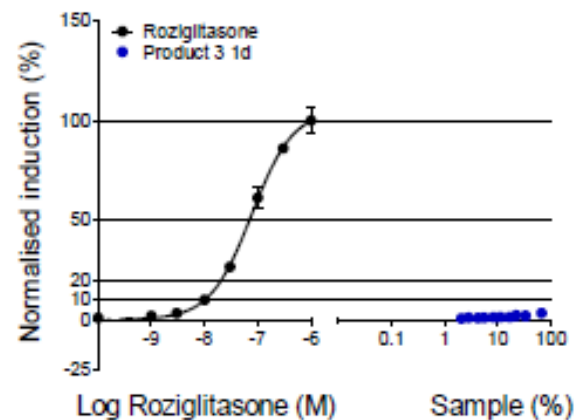
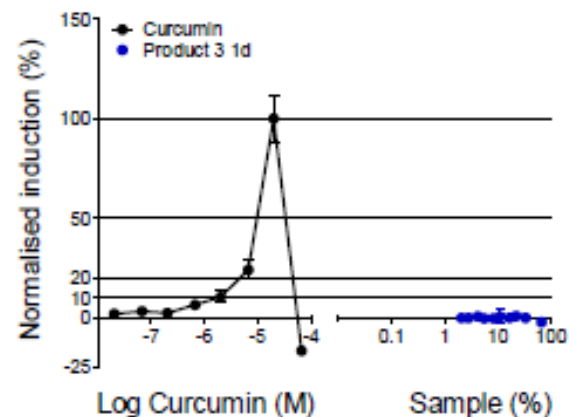
7 Tage Trocknung			
	Leitfähigkeit [µS/cm]	TOC [mg/L]	BPA [µg/L]
Produkt 1	4.2	3.3	<1
Produkt 2	73.0	11.2	2
Produkt 3	46.7	37.1	10'400
Produkt 4	6.6	0.8	<10
Blindprobe	3.8	0.9	<1



Product 3 – antiAR- and antiPR-CALUX



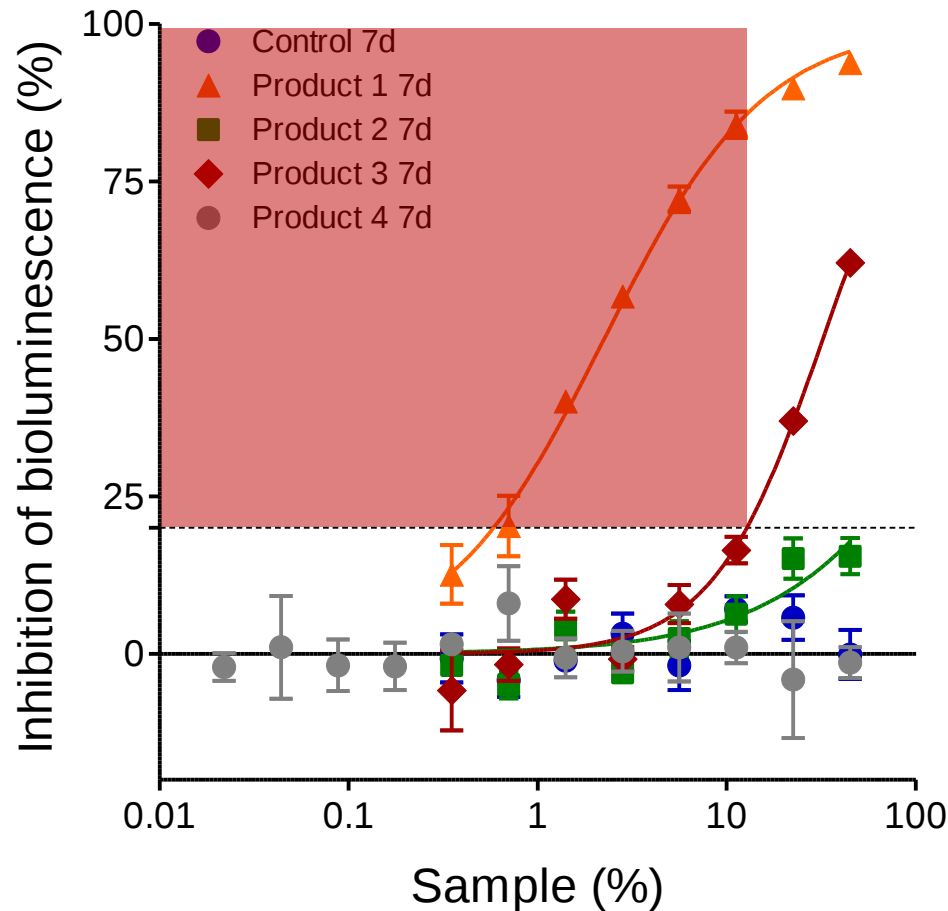
No further CALUX effects



Bioluminescence – bacteria

1 Tag Trocknung			
	Leitfähigkeit [µS/cm]	TOC [mg/L]	BPA [µg/L]
Produkt 1	6.3	9.3	2
Produkt 2	42.2	12.5	2
Produkt 3	25.0	19.7	6'890
Produkt 4	5.3	3.7	<100
Blindprobe	6.8	2.1	<1

7 Tage Trocknung			
	Leitfähigkeit [µS/cm]	TOC [mg/L]	BPA [µg/L]
Produkt 1	4.2	3.3	<1
Produkt 2	73.0	11.2	2
Produkt 3	46.7	37.1	10'400
Produkt 4	6.6	0.8	<10
Blindprobe	3.8	0.9	<1



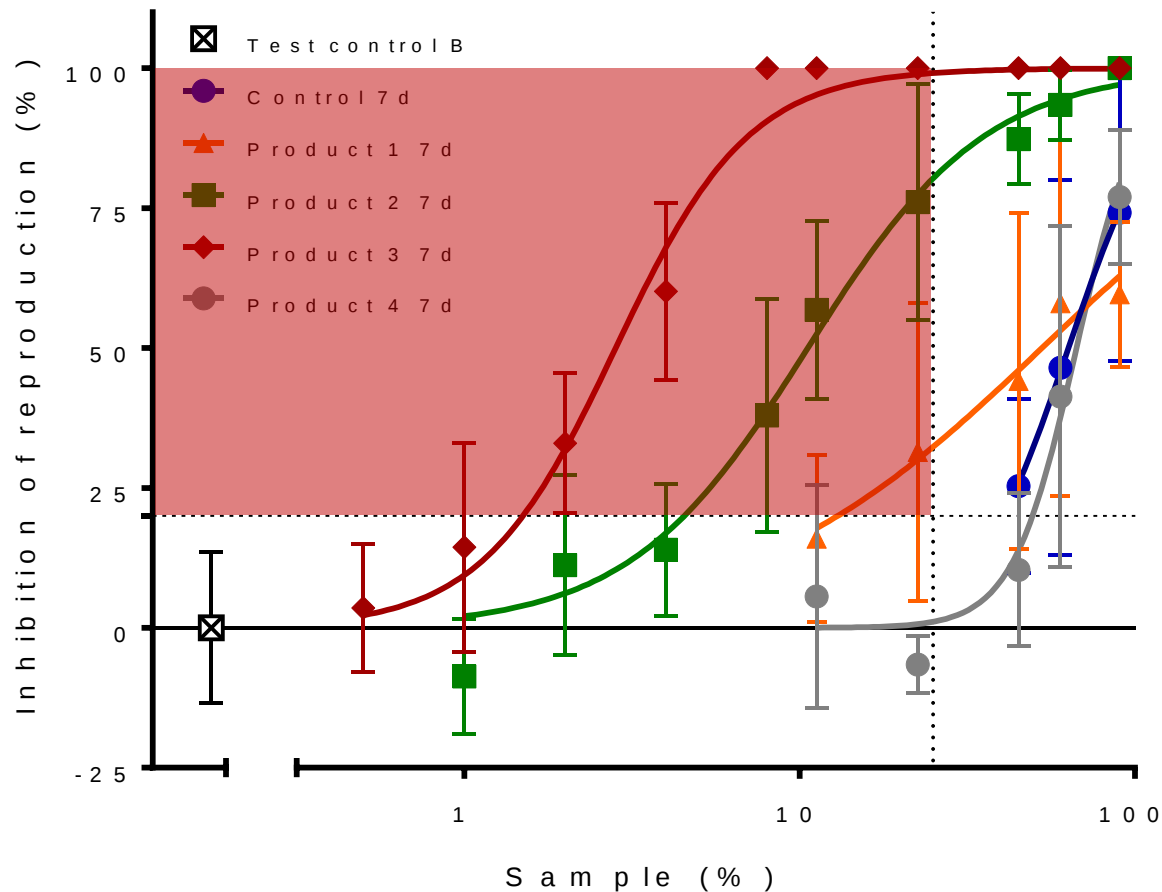
Product 1: BPA does not explain the effects

Product 3: BPA explains the effects

Reproduction – water fleas (*Ceriodaphnia dubia*)

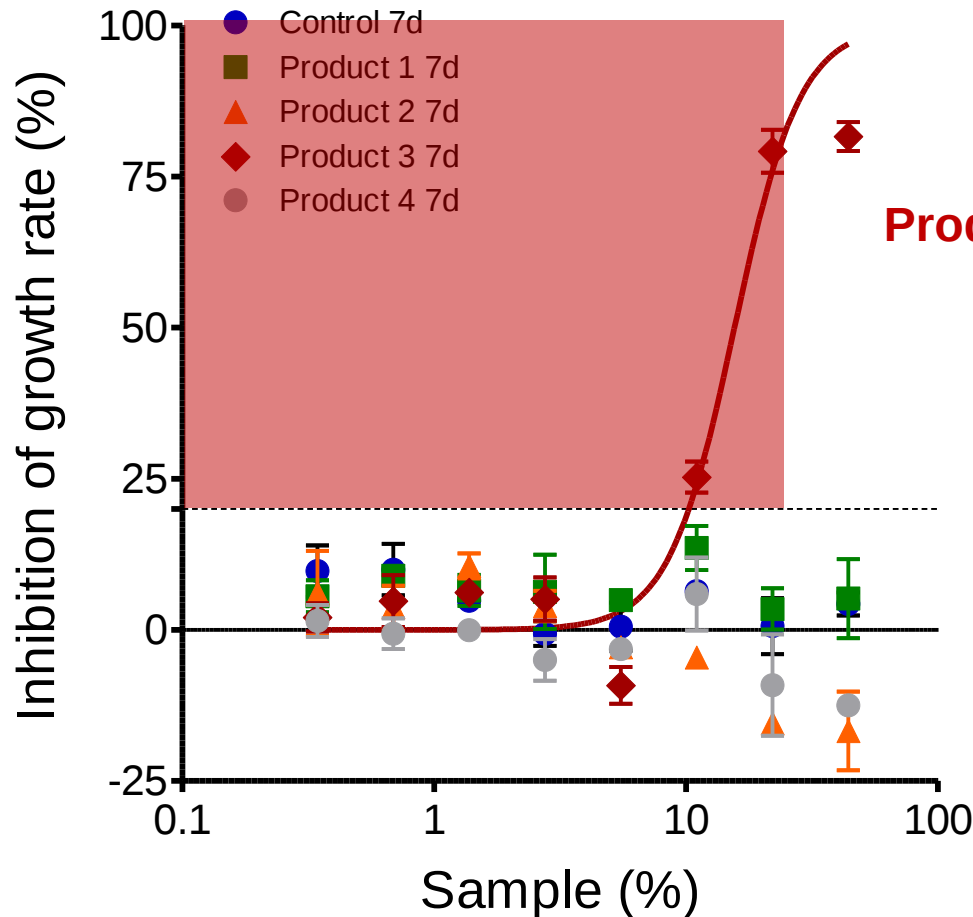


Product 3: BPA partially explains effects





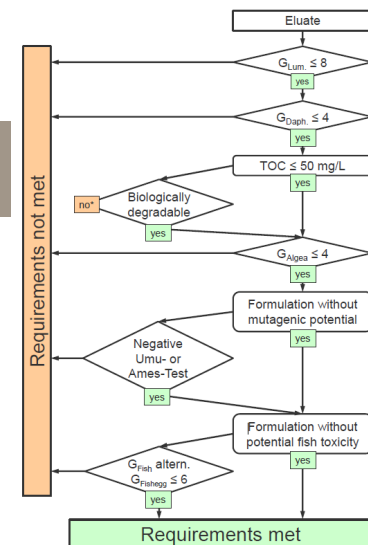
Algae: inhibition photosystem II (no) & growth rate



Product 3: BPA explains the effects

DIBt evaluation scheme

G-values for: bacteria, water fleas and algae



Lowest ineffective dilution at the 20% effect level

	ER α	anti-AR	anti-PR	Algae inh. PSII	Algae inh. growth	Bact. inh. biolum.	Water flea inh. reprod.
Exp. control	-	-	-	-	-	-	-
Product 1 1d	11	8	7	-	-	1282	5
Product 2 1d	-	2	2	-	-	<2	2
Product 3 1d	259	57	1	-	4	4	10
Product 4 1d*	-	-	-	-	-	-	3
Exp. control	-	-	-	-	-	-	2
Product 1 7d	3	2	-	-	-	171	8
Product 2 7d	-	2	-	-	-	2	22
Product 3 7d	468	766	12	-	10	8	67
Product 4 7d	-	-	-	-	-	-	2



Evaluation with 17 β -estradiol equivalents (EEQ)

	EEQ _{YES}
Product 1 1d	23
Product 1 7d	<LOD
Product 3 1d	310
Product 3 7d	550

Swiss modular stepwise procedure “EEQ criterion”: 0.4 ng/L

Up to 1400fold over the “criterion”



Evaluations of BPA concentrations...

Environmental Quality Standard proposal for BPA: $0.24 \mu\text{g/L}$

www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/vorschlaege/index

10.4 mg/L is a >40'000-fold exceedance



How to transfer from lab to field?

What does this all mean?

- Product 4 showed no effects...
 - What is Product 4?
 - Follow up project on epoxy used for concrete protection
-
- CEN report 2017: “Guidance on the use of ecotoxicity tests applied to construction products”.
 - CEN vote in 2018 to turn the technical report into a technical specification

[Retour](#)

18. mai 2016, Catégorie: [Ecotoxicologie aquatique](#), [Evaluation des risques](#)

L'écotoxicité des produits anticorrosion

Conçus pour protéger les éléments en acier de l'oxydation, les produits anticorrosion peuvent renfermer des substances nocives pour les organismes aquatiques. Dans des essais de laboratoire, deux des produits anticorrosion étudiés par le Centre Ecotox libéraient des composés ayant un effet écotoxique et une action œstrogène.

L'acier est apprécié dans de nombreux domaines pour sa solidité et sa robustesse. Cependant, les intempéries et certaines contraintes telles que le sel ou la condensation peuvent oxyder ce matériau. Pour le protéger, sa surface est

Conclusions

- Some products pose less “concern” than others
- Product 4: no “concern” (following 7 days of leaching)...(after aging?)
- Product 1 shows a high toxicity towards bacteria
- Product 3 shows a high release of BPA
 - Effects with Product 3 were (generally) explained by BPA
- DIBt evaluation scheme could be applied (also for this product segment)...but:



Starting question → new questions...

- Does the DIBt-scheme require adaptation/extension?
- What would a “lab to field” transfer function look like?
 - Is a dilution of 40'000-fold acceptable?
- Where did the high toxicity towards bacterial come from (biocide)?
- Reproducibility of experiments?
- **How about aging:** studies have shown that BPA release may increase following aging
- ...



At the Ecotox Centre, bioassays were performed by: Barbara Ganser, Sereina Gut and Andrea Schifferli

Thank you for your attention !