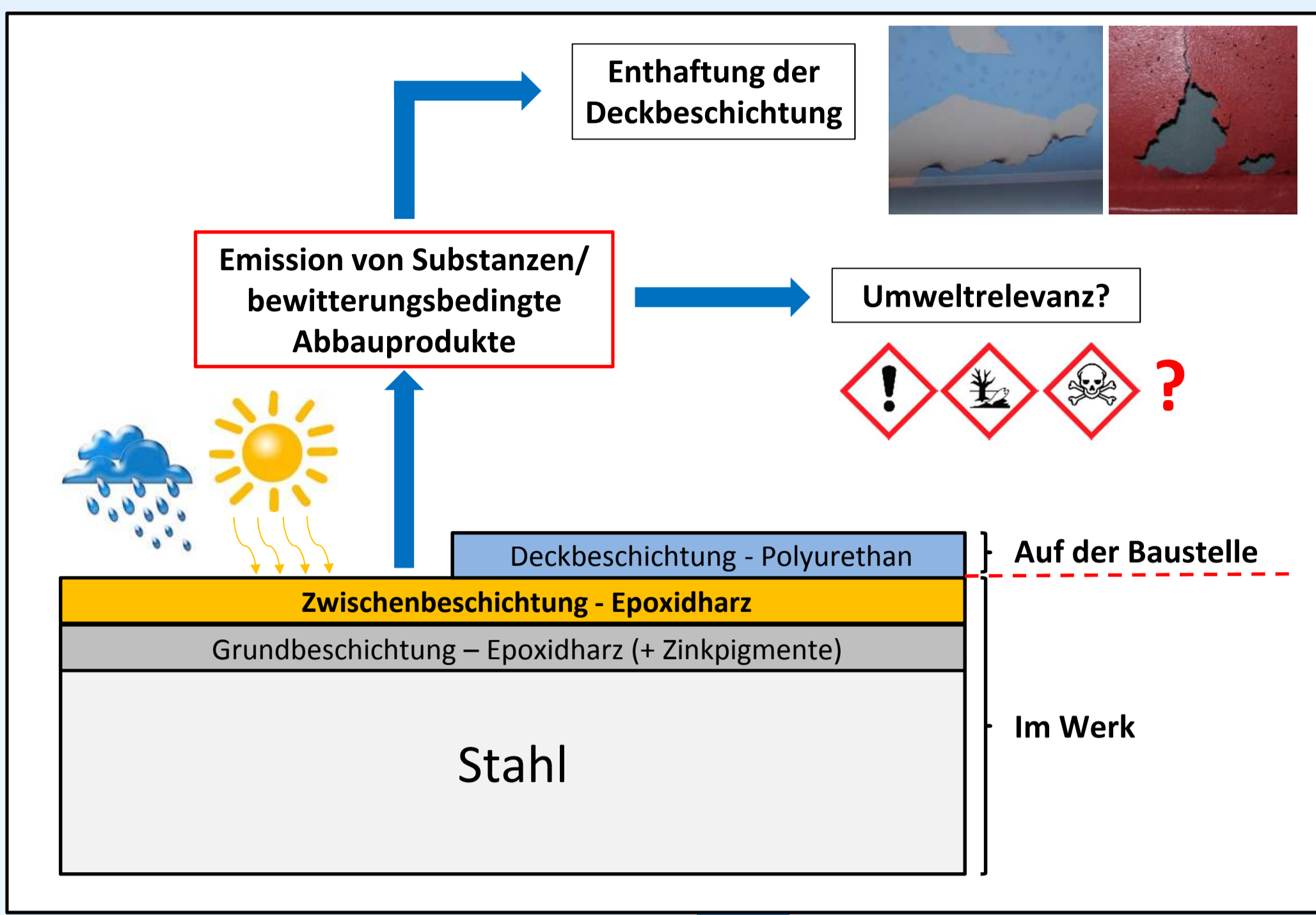


Wirkungsbezogene Analytik an Eluaten bewitterter und unbewitterter Korrosionsschutzbeschichtungen im Stahlhoch- und Wasserbau

Simon BRAND¹, Anna M. BELL¹, Sebastian BUCHINGER¹, Christian DIETRICH¹, Arne WICK¹, Thomas A. TERNES¹

¹Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG), 56068 Koblenz
Email: brand@bafg.de

Einleitung & Motivation



Korrosionsschutzbeschichtungen finden in Form von Polymerbeschichtungen u.a. Anwendung im Stahlhoch- und Wasserbau.^[1,2] Für gewöhnlich werden Stahlbauteile mit einer Kombination aus (metallpigmentierten) **Epoxidharz-Grund- und Zwischenbeschichtungen (EP)** im Werk beschichtet, bevor das fertig montierte Bauteil mit einer **Polyurethan-Deckbeschichtung (PUR)** versehen wird.^[2,3] Dadurch können kleinere montagebedingte Schäden behoben, sowie ein einheitliches Aussehen des fertigen Bauwerks gewährleistet werden. Allerdings hat dieses Verfahren zur Folge, dass nicht fertig beschichtete Bauteile bis zu mehreren Monaten **auf der Baustelle der Witterung und UV-Strahlung ausgesetzt sind** und es somit zur chemischen Alterung der EP-Beschichtungen kommen kann.^[4] Abbauprodukte dieser Beschichtungen können einerseits in die Umwelt gelangen und dort potentiell schädliche Wirkungen hervorrufen und andererseits die Haftung der PUR-Deckbeschichtung behindern.^[5,6]

Ziel dieser Studie war es, freigesetzte Substanzen mittels massenspektrometrischer Methoden zu identifizieren. Elutionsversuche von bewitterten und unbewitterten Beschichtungen sollten zeigen, welche Substanzen in die Umwelt gelangen können und ggf. für beobachtete (öko)toxikologischen Effekte verantwortlich sind („**Wirkungsbezogene Analytik, WBA**“).

Elutionsversuche

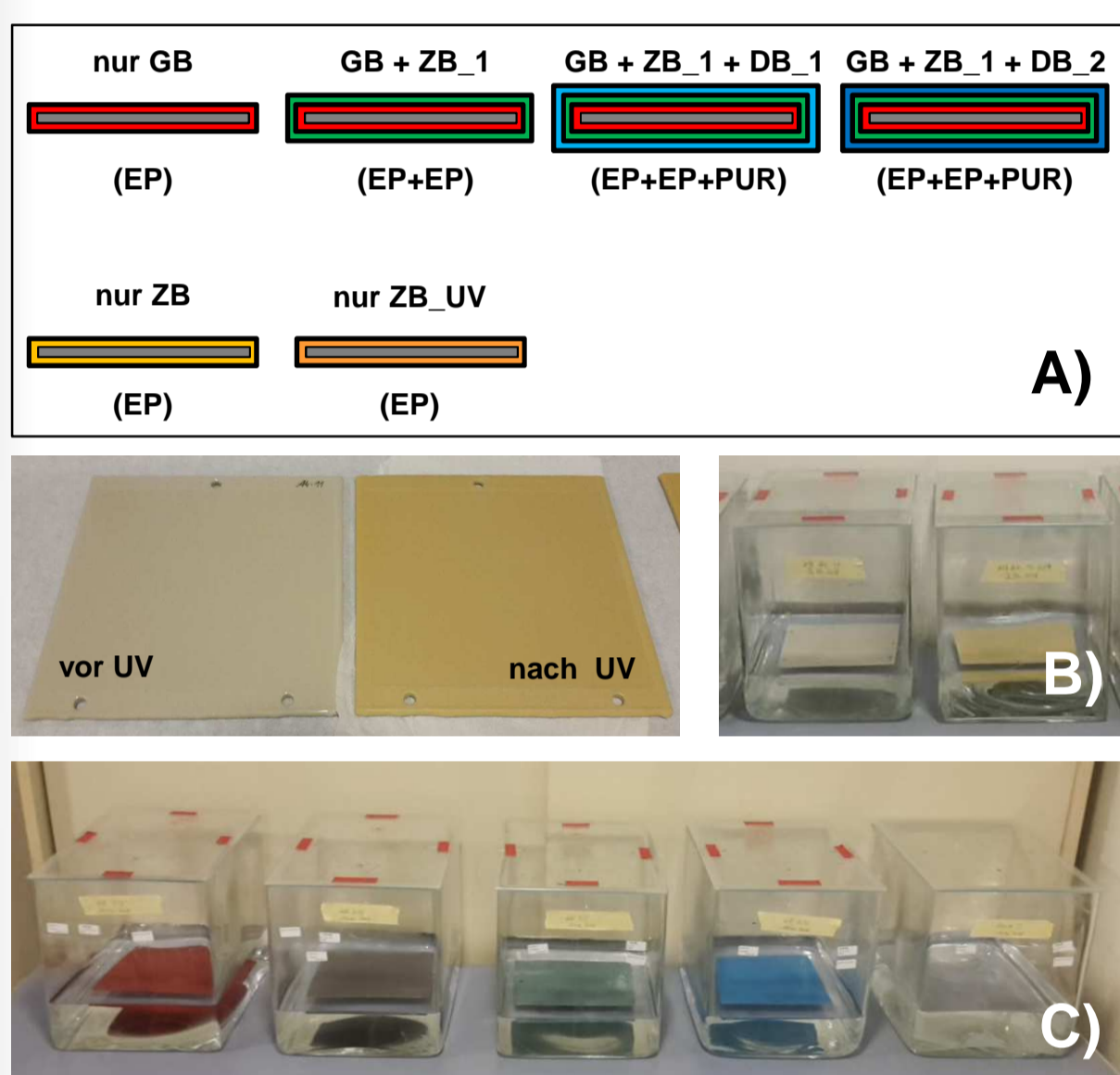


Abb. 1: A) schematische Schichtabfolge auf Prüfkörper; B) ZB vor und nach 65 h UV-A Exposition; C) Experimentaufbau für Elutionsversuche

- Proben: 15x15 cm² Stahlplatten, beschichtet mit gängigen Stahlhoch/Wasserbaubeschichtungen. Sowohl EP-Zwischenbeschichtungen (ZB) einzeln, als auch Kombinationen von Schichtabfolgen (GB: Grundbeschichtung; DB: Deckbeschichtung)
- Künstliche Bewitterung: (nur EP-ZB) 65 h UV-A Exposition in UV-Kammer → 53 MJ/m² ≈ 3 Monaten Realzeit
- Elution: (bewittert und unbewittert) 4 Wochen in 3 L Reinstwasser ohne Wasserwechsel

Ökotoxikologische Untersuchungen

- Spezifische toxische Effekte:
 - Ames-Test auf Mutagenität
 - YES-Test auf Östrogenität
- Akute Toxizität:
 - Daphnientest, Algentest
 - Dünnschichtchromatographie-Leuchtbakterientest**

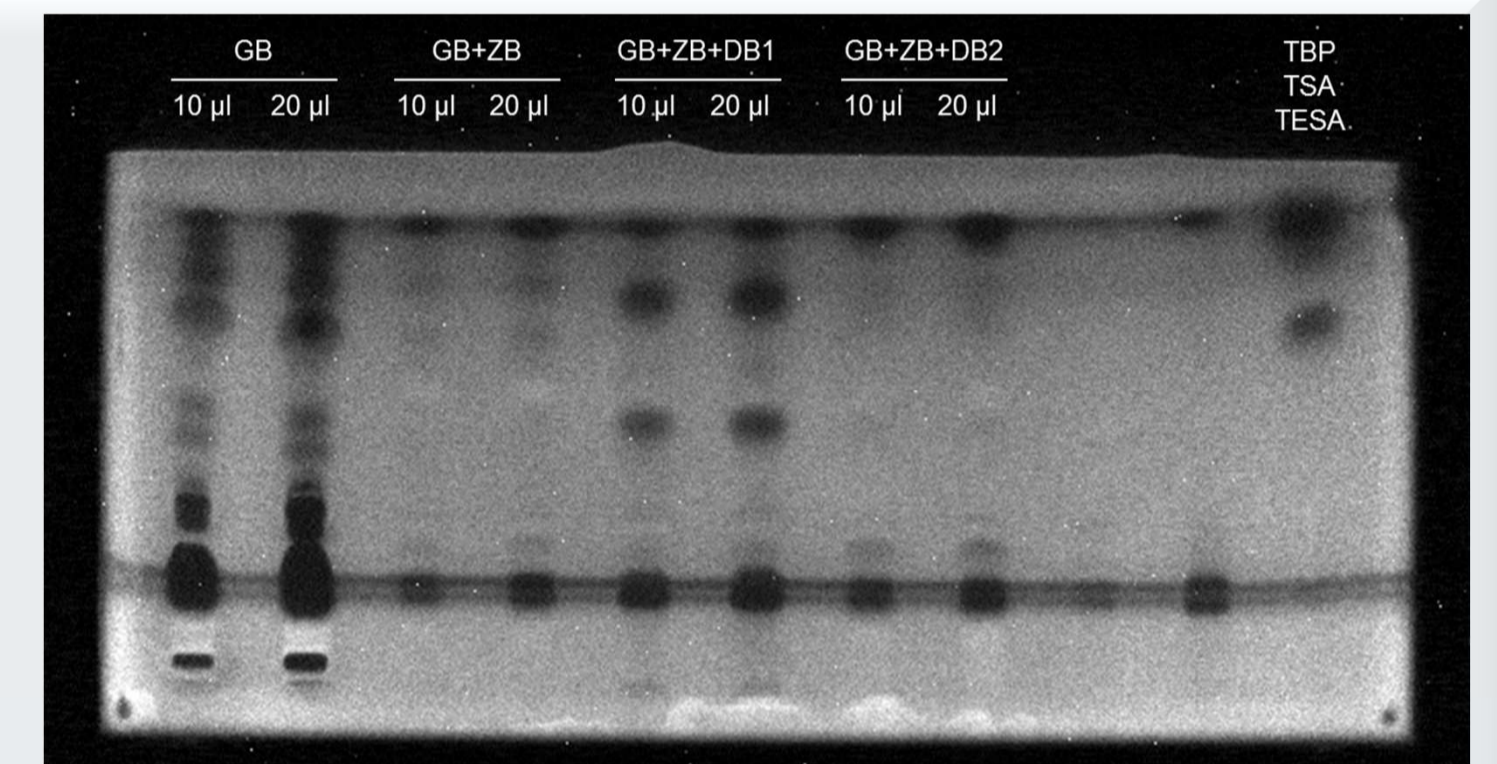


Abb. 2: DC-Leuchtbakterientest von mittels SPE angereicherten Eluaten (1:1000). Laufmittel: Ethylacetat/n-Hexan 50:50. Blindprobe: TBP; 4-tert-Butylphenol, TSA: 4-Toluolsulfonamid, TESA: 4-Toluol-N-ethylsulfonamid.

- Informationen über die Toxizität des Eluates als Ganzes
- schneller Nachweis von z.B. Transformationsprodukten mit ökotoxischem Potential durch Kopplung von Wirktests mit Trennverfahren möglich
- Aber: Keine/wenig Informationen über die chemische Zusammensetzung!**

Chemische Analytik

- LC-QToF-MS, „Non-Target“:
 - SCIEX TripleTOF 5600 Massenspektrometer, ESI+/- mode
 - Agilent Eclipse C18-Säule mit Vorsäule, 10 µl Injektion, 3-fach Messung
 - Laufmittelgradient mit MilliQ + 0.1% FA und MeCN + 0.1% FA

Stahlhochbau	nur GB	GB+ZB_1	GB+ZB_1+DB_1	GB+ZB_1+DB_2
Features (ESI+):	726	39	37	236

Tab.1: Anzahl der detektierten Features (ESI+) in den Eluaten eines unbewitterten Schichtsystems.

- Schichtsystem: Jeweils die oberste Schicht ist maßgeblich verantwortlich für die Anzahl der eluierten Features (Tab. 1)

Stahlwasserbau	ZB_2 gesamt	ZB_2 unbewittert+UV	ZB_2 UV exklusiv	ZB_2 unbewittert exklusiv
Features (ESI+):	286	219	18	46

Tab.2: Vergleich der Anzahl detektierter Features (ESI+) in Eluaten einer bewitterter und unbewitterter Einzelbeschichtung.

- UV-Exposition: Einige Features korrelieren mit UV-Bewitterung: neue Substanzen werden gebildet (→ Tab. 2, „UV-exklusiv“), andere werden abgebaut/zerstört (→ „unbewittert exklusiv“)
- Aber: Reduzierung auf überschaubare Datenmenge nicht immer möglich! Keine Infos über Umweltrelevanz!**

Wirkungsbezogene Analytik

- Auskratzen von Hemmbanden im DC-Leuchtbakterientest (+ anschließende Analytik mittels LC-QToF-MS, **Abb. 3A**) oder Fraktionierung des Eluates mittels semipräparativer HPLC vor Entwicklung im DC-Leuchtbakterientest (**Abb. 3B**)
- **Priorisierung auf „toxische“ Verbindungen**

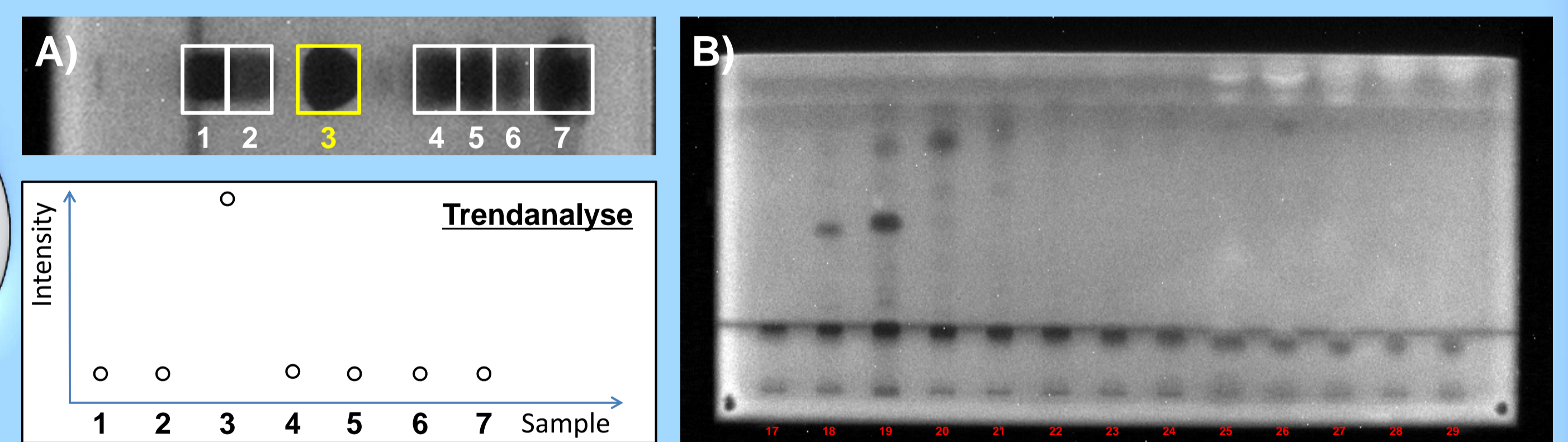


Abb. 3: A) Ausgekratzte Hemmbanden einer Probe und Auswertung der anschließenden LC-QToF-MS-Messung mittels Trendanalyse; B) Fraktionierung einer Probe mittels semipräparativer HPLC und anschließendem DC-Leuchtbakterientest.

- Trendanalyse: Suche nach Features mit Trendverläufen, die mit der Hemmung im DC-Leuchtbakterientest korrelieren
- Reduzierung auf überschaubare Datenmenge mit unmittelbarer Umweltrelevanz = Wirkungsbezogene Analytik!**

Fazit & Ausblick

- Sowohl bei unbewitterten, als auch bei bewitterten Beschichtungen werden in Kontakt mit Wasser Stoffe freigesetzt, welche ökotoxikologische Wirkungen hervorrufen (**positiv Befunde bei Bakterientoxizität und Östrogenität**)
- Bei einem Schichtsystem ist die oberste Schicht diejenige, welche die Anzahl der eluierten Verbindungen und deren toxikologische Wirkung maßgeblich bestimmt
- Eine Verknüpfung von LC-QToF-MS mit DC-Leuchtbakterientests ermöglicht eine **wirkungsbezogene Priorisierung** bei der Analyse von Messdaten, wodurch gezielt Substanzen mit (öko-)toxikologischer Wirkung identifiziert werden können

Danksagung

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur (BMVI) für die Finanzierung des Projektes im Rahmen des BMVI-Expertennetzwerkes „Wissen - Können - Handeln“.

Quellen

[1] P.A. Sørensen et al., *J. Coat. Technol. Res.*, **2009**, 6, 135-176.
[2] DIN EN ISO 12944-5, Corrosion protection of steel structures by protective paint systems, **2018**.
[3] F. Bayer et al., Broschüre: Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Beschichtungssysteme, **2010**.

[4] A. Gelhaar et al., *Stahlbau*, **2007**, 76, 131-142.
[5] G. Motzke et al., *Stahlbau*, **2007**, 76, 771-777.
[6] E.L.M. Vermeirssen et al., **2017**, 123, 586-593.