

Bedeutung von Silikontensiden für die Wasserversorgung

Die Entwicklung und Anwendung einer neuen **spurenanalytischen Methode** in einem vom DVGW geförderten Forschungsprojekt (DVGW-Förderkennzeichen W 2-01-10) erlaubte erstmals, **Vorkommen, Stabilität und Mobilität ausgewählter polarer Silikontenside in der aquatischen Umwelt zu untersuchen.**

von: Dr. Frank Thomas Lange & Amandine Michel (DVGW-Technologiezentrum Wasser)

Dem Verbraucher begegnen Silikonverbindungen im Alltag in Form von Polymeren, beispielsweise als Fugendichtungen, Backformen oder als Brustimplantate. Kleinere Silikonmoleküle sind in Körperpflegeprodukten wie Shampoos oder in Kosmetika enthalten und werden z. T. kontrovers diskutiert.

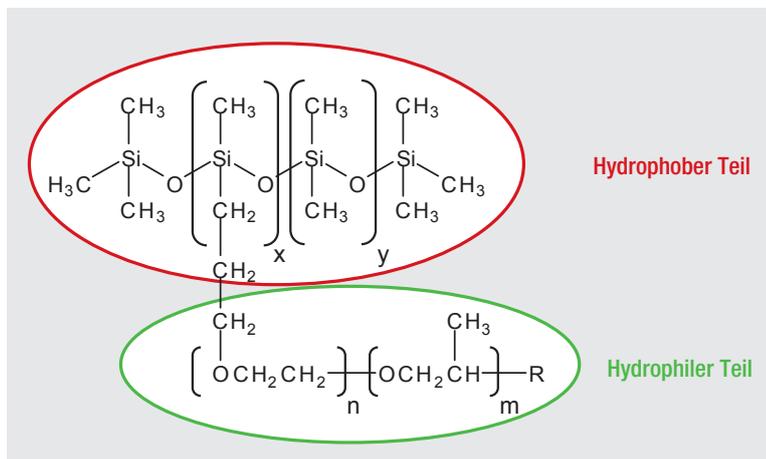
Trotz der steigenden Bedeutung von Silikonen seit etwa einem halben Jahrhundert wurden erst in den letzten Jahren wenige Verbindungen aus dieser umfangreichen Stoffgruppe hinsichtlich ihrer Umweltrelevanz genauer untersucht. Für einzelne Stoffe aus der Gruppe der flüchtigen, cyclischen Methylsiloxane mit den Bezeichnungen D4, D5 und D6 gibt es inzwischen eine Reihe von Studien, in denen ihre Persistenz, Bioakkumulierbarkeit sowie verschiedene toxische Wirkungen nachgewiesen wurden. Aufgrund ihrer geringen Wasserlöslichkeit, ihrer Flüchtigkeit und Adsorbierbarkeit gelangen diese Stoffe überwiegend in die Atmosphäre oder adsorbieren an Feststoffe, insbesondere an Klärschlamm. Nach derzeitigem Kenntnisstand stellen sie daher kein Problem für die Trinkwasserversorgung dar.

Aufgrund fehlender spurenanalytischer Methoden war es bisher hingegen nicht möglich, das Vorkommen und Verhalten von polaren Silikontensiden in der aquatischen Umwelt zu untersuchen. Eine wichtige Gruppe von Silikontensiden sind die Polyethermethylsiloxane (PEMS) und darunter die Trisiloxantenside (**Abb. 1**).

PEMS werden in vielen Bereichen eingesetzt, u. a. bei der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (PSM), bei der Produktion von Polyurethanschäumen und in Körperpflegeprodukten. Aufgrund ihrer Anwendung können diese Verbindungen möglicherweise über den Abwasserpfad oder durch Abschwemmung und Versickerung in die Oberflächengewässer und ins Grundwasser gelangen.

Trisiloxantenside mit verschiedenen Endgruppen ($R=OH, OCH_3, OCOCH_3$) haben Bedeutung als Hilfsstoffe in PSM erlangt (**Abb. 1**). Als sogenannte Superspreader oder Superwetter verbessern sie die Benetzung von Pflanzenteilen und damit die Wirksamkeit von PSM-Wirkstoffen (**Abb. 2**). Gleichzeitig stellen sie damit potenzielle Kontaminanten für die Trinkwasserressourcen dar.

Abb. 1: Allgemeine Strukturformel von Tensiden auf Polyethermethylsiloxan(PEMS)-Basis; PEMS mit $x=1, y=0, n=7,5$ (durchschnittliche Anzahl an Ethoxylatgruppen, EO) und $m=0$ (durchschnittliche Anzahl an Propoxylatgruppen, PO) werden als Trisiloxantenside bezeichnet.



Literatur zur Toxizität von PEMS auf Nicht-Ziel-Organismen ist spärlich und beschränkt sich häufig auf nicht veröffentlichte Daten aus der Industrie. Das Gros der Studien zur Toxizität von Trisiloxantensiden bezieht sich auf die Toxizität gegenüber Schädlingen. Hierbei wurde vor allem die Toxizität des Trisiloxantensids mit Methyl-Endgruppe untersucht. Dieses Tensid wirkt toxisch gegenüber Gliederfüßern wie Spinnmilben, Läusen, Blattminierern, Bohrfliegen und bestimmten Raupenarten. Aufgrund seiner Tensidwirkung wird das Eindringen von Wasser in das Atmungssystem der Tiere ermöglicht, was zu deren Ersticken führt [1]. Dieses

Silikontensid wirkt vor allem auf kleine Schädlinge, da bei diesen durch das sehr gute Ausbreitverhalten des Tensids ein vollständiger Wasserfilm über das ganze Insekt erreicht werden kann.

Ziel des DVGW-Vorhabens war es, den möglichen Einfluss von PEMS am Beispiel wichtiger, ausgewählter Trisiloxantenside auf die Rohwasserqualität von Wasserwerken zu prüfen. Ein Großteil der Untersuchungen wurde exemplarisch am Trisiloxantensid mit $R=OCH_3$ (CAS-Nr. 27306-78-1, Tab. 1) durchgeführt, besser bekannt z. B. unter dem Handelsnamen Silwet L77. In den folgenden Abschnitten werden die Analytik, Untersuchungen an Fließgewässern sowie Laborversuche zur Stabilität und zur Mobilität von Trisiloxantensiden beschrieben.

Analytik der Silikontenside

Bevor experimentelle Untersuchungen zum Verhalten dieser Tenside in der aquatischen Umwelt durchgeführt werden konnten, musste zunächst eine spurenanalytische Methode für deren Bestimmung aus Wasser entwickelt werden. Hierzu waren folgende grundsätzlichen Aufgaben zu lösen:

- Auswahl einer geeigneten Analysetechnik
- Auswahl eines geeigneten Trennsystems
- Bereitstellung eines analytischen Standards zur Quantifizierung der Trisiloxantensid-Oligomere

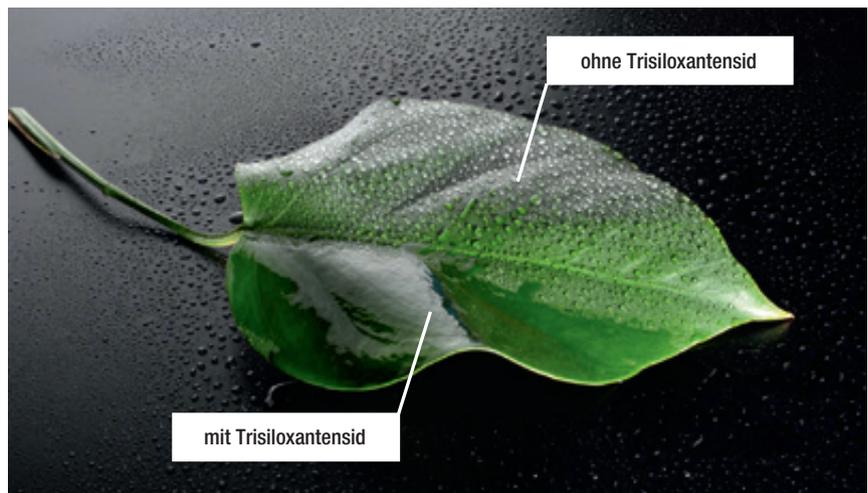


Abb. 2: Rasche, gleichmäßige Benetzung eines Pflanzenblattes bei Einsatz eines Trisiloxantensids

Quelle: TZW Karlsruhe, Oliver Happel

- Erarbeitung eines Extraktions- und Anreicherungsverfahrens aus Wasser
- Validierung der erarbeiteten Methode

Als Zielverbindungen wurden zwei Trisiloxantenside ausgewählt. Die Strukturformeln der Zielverbindungen sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Entsprechend der für Silikone üblichen Nomenklatur werden sie als $M-D'(-(CH_2)_3-(EO)_n-OH)-M$ und $M-D'(-(CH_2)_3-(EO)_n-OCH_3)-M$ abgekürzt. Die Kurzschreibweise bedeutet: $M=(CH_3)_3-Si-O_{1/2}$, $D'=O_{1/2}-Si(CH_3)(R')-O_{1/2}$ mit $R'=- (CH_2)_3-(EO)_n-OR$ und $EO=OCH_2CH_2$.

Da die Zielverbindungen nicht flüchtig sind, schieden gaschromatografische Verfahren von vornherein aus. Wegen des Fehlens chromophorer oder fluorophorer Gruppen war auch die Flüssigkeitschromatografie mit optischen Detektoren kein zielführender Ansatz. Die

Flüssigkeitschromatografie mit Elektrospray-Tandem-Massenspektrometrie (HPLC-ESI-MS/MS) war letztlich das Mittel der Wahl. Bei den Analyten selbst handelt es sich um sogenannte nicht-ionische Tenside. Da bei der Massenspektrometrie jedoch nur Ionen detektiert werden können, mussten diese Tenside für die Detektion in eine ionische Form überführt werden. Dies wurde durch Zugabe von Ammoniumacetat ins Laufmittel der flüssigchromatografischen Trennung realisiert, wodurch die Tensidmoleküle in die einfach positiv geladenen Ammoniumaddukte überführt wurden. Die Trennung wurde auf einer Trennsäule mit einer Festphase auf Polystyrol-Divinylbenzol-Basis durchgeführt (Abb. 3).

Dieser erste, analytische Teil des Vorhabens war vor allem deshalb äußerst schwierig, weil es keine käuflichen

WUSSTEN SIE SCHON?

Blei gehört laut WHO (World Health Organization) zu den 10 gesundheitsschädlichsten Substanzen der Welt.



Blue Responsibility
Sustainable Water Technology

→ Trinkwasserversorgungsnetze sind „Lebensmittelverpackungen“.

→ Wir liefern Hausanschluss-Armaturen aus bleifreiem Silicium-Messing.

→ Weil Trinkwasser Leben ist!

WASSER BERLIN INTERNATIONAL
Fachmesse und Kongress für die Wasserwirtschaft
24.-27. März 2015

Besuchen Sie uns:
Halle 4.2
Stand 317

Telefon: +49 531 37005-0
www.ewe-armaturen.de



Erfahren Sie mehr unter www.ewe-armaturen.de



EWE-ARMATUREN

Tabelle 1: CAS-Nr., Kurzbezeichnung und Strukturformel der beiden Trisiloxantenside, für die eine spurenanalytische Methode entwickelt wurde.

CAS-Nr.	67674-67-3	27306-78-1
Kurzbezeichnung	M-D'(-(CH ₂) ₃ -(EO) _n -OH)-M	M-D'(-(CH ₂) ₃ -(EO) _n -OCH ₃)-M
Strukturformel		

Quelle: TZW Karlsruhe

Standards für die Zielverbindungen : kopie (NMR) und eines theoretischen Ansatzes, der die Verteilung der Ethoxylateinheiten in den zur Herstellung dieser Tenside verwendeten Ausgangsmaterialien berücksichtigte) wurde gezeigt, dass die Homo-

logengenverteilungen zweier käuflicher Trisiloxantenside in guter Näherung einer sogenannten Poisson-Verteilung entsprechen. Aufgrund der nun bekannten Homologenverteilungen konnten zusammen mit dem Gesamtgehalt des jeweiligen Tensids die Konzentrationen einzelner Homologe in einer zur Kalibrierung verwendeten Lösung dieser Tenside berechnet werden.

Die Extraktion und Aufkonzentrierung der Trisiloxantenside erfolgte durch Flüssig-Flüssig-Extraktion aus 200 ml Wasserprobe mit 20 ml Dichlormethan. Nach Abblasen des Lösungsmittels im Stickstoffstrom zur Trockne wurde der Rückstand in 250 µl Methanol und 250 µl Reinstwasser aufgenommen und mittels HPLC-ESI-MS/MS analysiert.

Aus Reinstwasser, Leitungswasser und Oberflächenwasser wurden mit der neu entwickelten Analysenmethode über das Gesamtverfahren Wiederfindungen zwischen 77 Prozent und 116 Prozent ermittelt. Die nach DIN 32645 abgeleiteten Bestimmungsgrenzen für einzelne Trisiloxantensid-Homologe lagen für die Wassermatrices Oberflächenwasser (Rhein) und Karlsruher Leitungswasser im Bereich zwischen 0,4 ng/l und 15 ng/l. Weitere Einzelheiten zu dieser Analysenmethode finden sich in [2].

Untersuchungen an Fließgewässern

Im Zuge eines Oberflächengewässer-Screenings auf die beiden mit der beschriebenen Analysenmethode erfassbaren PEMS wurden 41 Gewässerproben auf die Anwesenheit dieser Tenside untersucht. Zusätzlich zu Proben aus dem Rhein, der Ruhr, der Donau, der Elbe sowie der Dahme und dem Müggelsee wurde speziell im Einzugsgebiet des Neckars eine eigene Probenahmeaktion durchgeführt.

Untersuchungen an Fließgewässern

Tenside neigen aufgrund ihrer Struktur zur Anreicherung an Grenzflächen wie z. B. Wasser/Luft oder Wasser/Sediment. Um eine repräsentative Wasser-

Quelle: [2], modifiziert

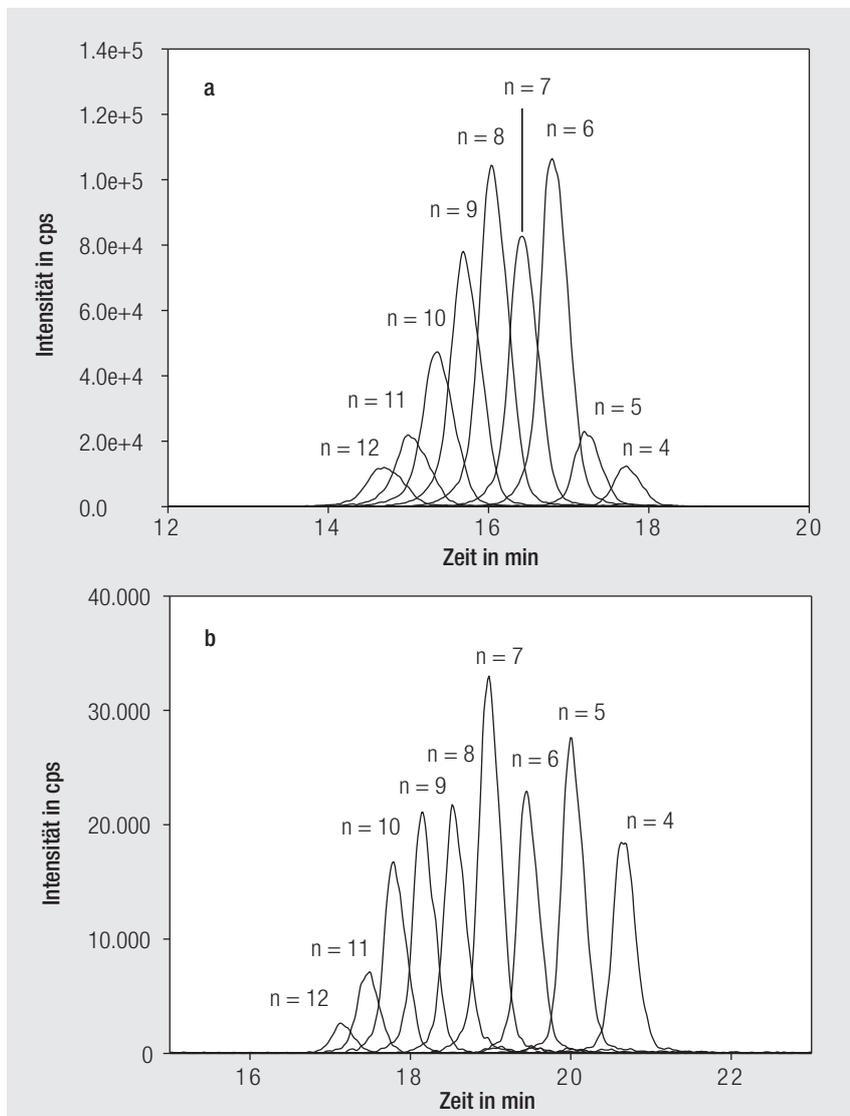


Abb. 3: HPLC-ESI-MS/MS-Chromatogramm einer Mischung von (a) M-D'(-(CH₂)₃-(EO)_n-OH)-M und (b) M-D'(-(CH₂)₃-(EO)_n-OCH₃)-M bei einer Gesamttensidkonzentration von 0,1 mg/l in MeOH/H₂O 50/50 (v/v) bei Gradientenelution auf einer Polymer-X-Säule.

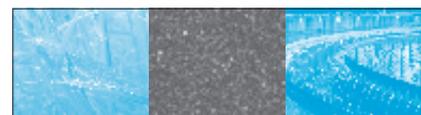
probe aus dem Wasserkörper zu bekommen, wurde daher darauf geachtet, dass weder die Wasser/Luft-Grenzfläche beprobt wurde, noch dass in der Nähe der Probenahmestelle der Schwebstoffanteil z. B. durch Aufwirbelungen vergrößert wurde. Generell wurde vermieden, Proben an Stellen zu entnehmen, an denen die Wasserqualität untypisch für den Wasserkörper war, wie z. B. sehr nahe am Ufer oder in Stagnationszonen. Um dies sicherzustellen, wurden die Proben möglichst direkt in der Mitte des Fließgewässers oder mit einem langen Greifarm zumindest drei Meter vom Ufer entfernt entnommen. Die Probenflaschen wurden etwa 20 Zentimeter unterhalb der Wasseroberfläche befüllt, indem sie mit der Öffnung nach unten ins Wasser eingetaucht und in der festgelegten Tiefe umgedreht wurden. Die Flaschen wurden luftpolsterfrei gefüllt und in einer Gefrierbox gekühlt ins Labor transportiert.

Nur im Neckar und in zwei seiner Nebenflüsse konnten Homologe von $M-D'(-(CH_2)_3-(EO)_n-OCH_3)-M$ nachgewiesen werden. Die Konzentrationen reichten bis zu 96 ng/l (Homologes mit $n=7$, Neckar Deizisau im Februar 2012). Diese Befunde stellten die bislang ersten positiven Nachweise eines Trisiloxantensids in Oberflächengewässern dar. In den übrigen untersuchten Fließgewässern wurden keine dieser Homologen gefunden. Dieser erste Befund wurde durch weitere Proben aus dem Neckar bestätigt (Deizisau im März 2012, Poppenweiler im Mai 2012 und Besigheim im April 2012). Das wiederholte Auftreten der Homologen von $M-D'(-(CH_2)_3-(EO)_n-OCH_3)-M$ im Neckar deutete auf eine oder mehrere Punktquellen im Neckar-einzugsgebiet hin. Um weitere Informationen zum Vorkommen dieses Trisiloxantensids in dieser Region zu erhalten, wurde eine erneute Probenahmekampagne im Juli 2012 zwischen Rottenburg am Neckar und Besigheim durchgeführt. In diesen Proben wurden wiederholt Homologe dieses Tensids gefunden. Die genaue Ursache für die positiven Befunde konnte im Rah-

men dieser Untersuchung allerdings nicht ermittelt werden, da es im Einzugsgebiet sehr viele Aktivitäten gibt, die als Ursache in Frage kommen. Die Landnutzung in diesem Teil Baden-Württembergs ist mit 54 Prozent durch landwirtschaftliche Aktivitäten dominiert [3]. $M-D'(-(CH_2)_3-(EO)_n-OCH_3)-M$ hat landwirtschaftliche Anwendungen. Daher könnte die Abschwemmung von landwirtschaftlichen Flächen eine mögliche Quelle für den Nachweis dieses Trisiloxantensids im Neckar sein. Andererseits ist diese Region hoch industrialisiert und dicht besiedelt (910 Einwohner pro km^2 , verglichen mit dem Durchschnitt für Deutschland von 235 Einwohnern pro km^2). Eine Reihe von Kläranlagen, die häusliches und gewerbliches Abwasser reinigen, ist entlang des Neckars verteilt und ihre Kläranlagenabläufe können eine weitere Quelle für dieses Trisiloxantensid sein. Um die tatsächlichen Quellen zu identifizieren, bedürfte es genauer Informationen über die Kläranlageneinleiter sowie weiterer örtlich und zeitlich hoch aufgelöster Probenahmen.

Die Molmassenverteilung der Trisiloxantensidhomologen in den Wasserproben aus dem Neckar und seinen Nebenflüssen war gegenüber der Poisson-Verteilung der Homologen im technischen Produkt, das zur Kalibrierung der Analysenmethode verwendet wurde, deutlich zu Homologen mit kürzeren Ethoxylatgruppen verschoben. Eine mögliche Ursache könnte sein, dass die Homologen mit steigender Anzahl an EO-Gruppen aufgrund polarer Wechselwirkung immer besser an mineralische Bestandteile der Gewässersedimente adsorbieren und somit die Verteilung mit steigender EO-Gruppenanzahl stärker auf der Seite der Sedimente liegt.

Eine der ersten Fragen, die sich aus dem positiven Befund einer Chemikalie in einem Gewässer stellt, ist die Frage, ob damit negative Wirkungen einhergehen. Die öffentlich zugänglichen Daten zur Toxikologie und Ökotoxikologie von Trisiloxantensiden ▶



EVERZIT®

Filtermaterialien für die Wasseraufbereitung

Trinkwasseraufbereitung

EVERZIT® N in Einschicht- oder Mehrschichtfiltern zur Partikelfiltration, Enteisenung und Entmanganung
EVERZIT® Mn für die katalytische Entmanganung
EVERZIT® DoI und EVERZIT® Carbonat für die Entsäuerung

Meerwasserentsalzung

EVERZIT® N zur Vorfiltration des Rohwassers. Als inertes Filtermaterial gibt EVERZIT® N keine Kieselsäure an das Wasser ab und verringert das Scaling der Umkehrosmosemembranen.

Abwasseraufbereitung

EVERZIT® N in der Flockungsfiltration, 3. Reinigungsstufe zur Entfernung von Phosphat und Trübstoffen
EVERSORB, granuliert Aktivkohle in der 4. Reinigungsstufe zur Adsorption von organischen Inhaltsstoffen

Schwimmbadwasseraufbereitung

EVERZIT® Spezial PLUS zur Reduzierung des gebundenen Chlors, THM und AOX

Umweltschutz

EVERZIT® RW zur Filtration von Regenabflusswässern, Adsorption von Kupfer und Nickel

Industriewasseraufbereitung

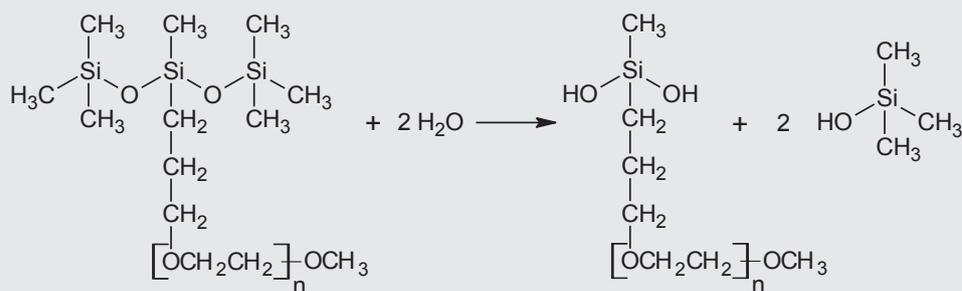
Betriebs- und Kühlwasserkreisläufe, Brauereien, Papierfabriken, Waschstraßen, etc.

Besuchen Sie uns auf der **WASSER BERLIN 2015** vom 24.-27.03., Halle 2.2, Stand 100!



EVERS GmbH & Co. KG
WASSERTECHNIK und
ANTHRAZITVEREDELUNG
48496 Hopsten
eMail: info@evers.de

www.evers.de



Quelle: [6]

Abb. 4: Hydrolyse des Trisiloxantensids $M-D'(-(CH_2)_3-(EO)_n-OCH_3)-M$.

sind sehr begrenzt. Einige Daten zur Ökotoxizität liegen vor. Für ein nicht genau benanntes PEMS mit einer Molmasse von 672 g/mol, $-COCH_3$ -Endgruppe und EO-Einheiten im polaren Molekülteil wurden im Vergleich zu anderen PEMS niedrige LC_{50} -Werte berichtet. Für einen Invertebraten (Wasserfloh, *Daphnia magna*) und für einen Fisch (Dickkopfelritze, *Pimphales promelas*) liegen die Werte bei 41 mg/l bzw. 4 mg/l [4]. Allerdings sind diese LC_{50} -Werte aus zwei Gründen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Zum einen basieren sie auf nominalen Konzentrationen, d. h. Ausgangskonzentrationen bei den Experimenten. PEMS sind jedoch hydrolyseempfindlich, d. h., es ist möglich, dass die Testlösung in Wirklichkeit das Tensid zusammen mit seinen Abbauprodukten enthielt. Zum anderen beziehen sich

die angegebenen LC_{50} -Werte auf ein anderes als das im Rahmen des Oberflächengewässer-Screening nachgewiesene Tensid. Bezieht man sich auf die Daten zur akuten Toxizität dieses ähnlichen Tensids, so sollten die für $M-D'(-(CH_2)_3-(EO)_n-OCH_3)-M$ im Neckar gemessenen Konzentrationen keine Gefährdung der aquatischen Lebensgemeinschaften darstellen. Für eine umfassendere Bewertung sind allerdings weitere Daten, insbesondere zur Bioakkumulation und zur (Öko-) Toxizität der Hydrolyseprodukte, nötig.

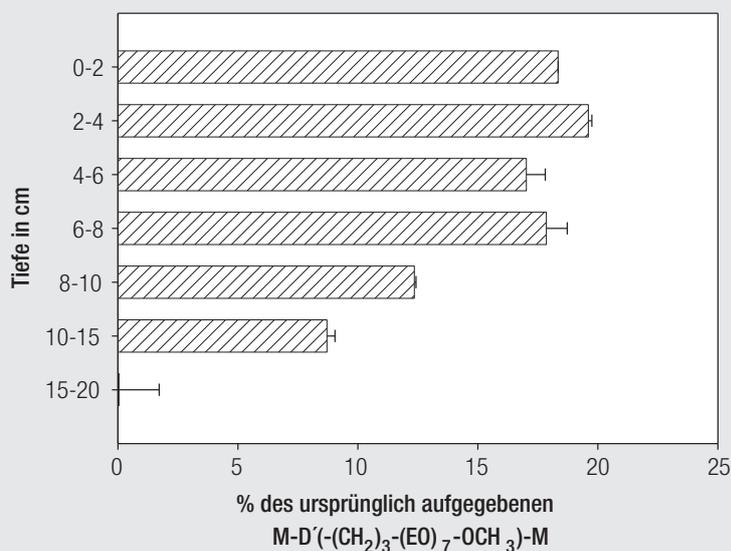
Hydrolysestudie mit einem ausgewählten Trisiloxantensid

Im wässrigen Milieu neigen Siloxanbindungen vor allem im sauren als auch im alkalischen pH-Bereich zur Hydrolyse, was wahrscheinlich ein wesentli-

cher abiotischer Mechanismus ihrer Transformation in der Umwelt ist. Im neutralen Bereich hingegen besitzen sie eine relative Stabilität. Daher wurden beispielhaft die Hydrolysegeschwindigkeiten der einzelnen Homologen des im Neckar und zwei seiner Nebenflüsse nachgewiesenen Trisiloxantensids $M-D'(-(CH_2)_3-(EO)_n-OCH_3)-M$ in Anlehnung an den OECD-Test 111 [5] in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Temperatur genauer untersucht. Dabei wurde speziell der pH-Bereich zwischen pH 7 und pH 9, der für die in der Regel schwach alkalischen Oberflächengewässer (pH ca. 8) charakteristisch ist, betrachtet.

Die Versuche zur Ermittlung der Reaktionskinetik wurden bei einer Ausgangskonzentration des Tensids (Summe aller Homologe) von 2 mg/l durchgeführt. Um zwischen mikrobiellem Abbau und Hydrolyse unterscheiden zu können, fanden die Versuche unter sterilen Bedingungen statt. Weitere Details der experimentellen Durchführung finden sich in [6]. In gepufferten Reinstwasserlösungen des untersuchten Tensids bei pH 7 und bei 12 °C lagen die Halbwertszeiten der analysierbaren Homologen zwischen 151 und 289 Tagen, bei pH 7 und 25 °C bereits nur noch zwischen 29 und 55 Tagen. Bei drastischeren Bedingungen, d. h. bei pH 9 und/oder höherer Temperatur (50 °C), lagen alle Halbwertszeiten unter zwei Tagen. Der starke Einfluss von pH-Wert und Temperatur ist auch bei der Hydrolyse des untersuchten Tensids in realer, sterilisierter Flusswassermatrix (Neckar, pH 8) erkennbar. Hier lagen die beobachteten Halbwertszeiten zwischen 7 und 9 Tagen.

Die Hydrolyse der PEMS findet am Silikonrest dieser Tenside statt. Wie erwartet blieb daher bei den Hydrolyseversuchen des Trisiloxantensids $M-D'(-(CH_2)_3-(EO)_n-OCH_3)-M$ die ursprüngliche relative Verteilung über die einzelnen Homologen mit verschiedenen EO-Kettenlängen konstant. Mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatografie, gekoppelt mit der



Quelle: TZW Karlsruhe, Amandine Michel

Abb. 5: Verteilungsprofil von $M-D'(-(CH_2)_3-(EO)_7-OCH_3)-M$ im Laborsäulenversuch mit Quarzsand; Mittelwerte \pm Standardabweichung ($n=3$); Dauer des Versickerungsversuchs: 6 d, Flussrate: 11,2 ml/min, Volumen an Sickerwasser: 51 l.

hochauflösenden Flugzeitmassenspektrometrie (HPLC-ESI-TOF), wurde in den Ansätzen der Hydrolyseversuche als Hydrolyseprodukte eine Homologreihe von Disilanolen (Abb. 4) identifiziert, deren Konzentrationszunahme mit fortschreitender Hydrolyse der Ausgangsverbindungen qualitativ verfolgt werden konnte. Eine Quantifizierung und damit eine Bilanzierung waren mangels eines Vergleichsstandards für diese Hydrolyseprodukte nicht möglich. Diese Abbauprodukte sind polarer als die Homologen des ursprünglichen Trisiloxantensids und sollten daher in der Umwelt mobiler als die Ausgangssubstanzen sein. Die Identifizierung dieser Hydrolyseprodukte steht im Einklang mit einer neueren NMR-Studie zum Abbau eines Polydimethylsiloxan-Polyethylenoxid-Copolymers, ein Silikontensid, das aus Homologen mit variabler Anzahl an Siloxan-Einheiten und EO-Gruppen besteht [7]. Das weitere Verhalten dieser Verbindungen in der

Umwelt ist bislang nicht untersucht, und es wurden hierzu auch keine toxikologischen Daten gefunden.

Von dem bei der Hydrolyse ebenfalls entstandenen Produkt Trimethylsilanol ist bekannt, dass es aus Wasser durch Adsorption an Böden und Sedimente sowie durch Verflüchtigung entfernt wird [8]. Durch weiteren Biabbau und/oder Photolyse werden Methylsilanole weiter oxidativ demethyliert, bis eine vollständige Mineralisierung zu SiO_2 , CO_2 und H_2O erreicht ist. Die Halbwertszeit von Trimethylsilanol in der Troposphäre wurde auf 2,5 Tage abgeschätzt [9].

Adsorption und Versickerungsverhalten eines ausgewählten Trisiloxantensids

Da Trisiloxantenside als sogenannte Superspreader bzw. Superwetter bei der Anwendung von PSM eingesetzt werden, wurden die Adsorption am

Boden und das Versickerungsverhalten im Laborsäulenversuch untersucht. Hierzu wurden die Boden-Wasser-Verteilungskoeffizienten der einzelnen Homologen durch Aufnahme von Adsorptions- und Desorptionsisothermen mit zwei Standardböden (LUFA 2.4, toniger Lehm und LUFA 5M, lehmiger Sand) ermittelt. An einem dritten Standardboden mit saurem Boden-pH-Wert (LUFA 2.1, pH (0,01 M CaCl_2) = $5,2 \pm 0,3$) war selbst nach 48 Stunden noch keine Gleichgewichtseinstellung erfolgt, was wahrscheinlich an dem überlagerten hydrolytischen Abbau des Tensids unter den sauren Bedingungen lag. Für die beiden anderen Böden mit nahezu neutralem Boden-pH-Wert wurden K_d -Werte im Bereich zwischen $20 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ und $132 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ und K_{oc} -Werte zwischen etwa $1.900 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ und $13.900 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ beobachtet, wobei die Werte dieser Verteilungskoeffizienten mit steigendem Anteil an Ethoxylatgruppen der einzelnen Homologen ▶



INSPIRING ANSWERS



„Wer sagt eigentlich, dass man für sauberes Trinkwasser ständig verschiedene Messgeräte im Blick haben muss?“



Mit unserem Online-Analyse-System Typ 8905 haben Sie jetzt alle Parameter der kontinuierlichen Wasseranalyse in einem Gerät. Kompakt und modular bietet es die gesamte Wassersensorik aus einer Hand – und auf einen Blick.

www.inspiring-answers.com



bürkert
FLUID CONTROL SYSTEMS

INFORMATIONEN

Abkürzungen

D4 = Octamethylcyclotetrasiloxan**D5** = Decamethylcyclopentasiloxan**D6** = Dodecamethylcyclohexasiloxan**EO** = Ethoxylatgruppe**HPLC-ESI-MS/MS** = Hochleistungsflüssigkeitschromatografie, gekoppelt mit der Tandem-Massenspektrometrie**HPLC-ESI-TOF** = Hochleistungsflüssigkeitschromatografie, gekoppelt mit der hochauflösenden Flugzeitmassenspektrometrie**NMR** = Kernspinresonanzspektroskopie, engl.: nuclear magnetic resonance spectroscopy**PEMS** = Polyethermethylosilan**PO** = Propoxylatgruppe

zunahmen. Dies spricht für einen wichtigen Einfluss der polaren Wechselwirkungen der Trisiloxantensidmoleküle mit der Bodenmatrix.

Ergänzend zu den Batch-Versuchen wurde auch ein Laborlysimeterversuch unter Worst-Case-Bedingungen (Quarzsand als Bodenmaterial, kurze Sickerstrecke von 30 Zentimetern, simuliertes Starkregenereignis) durchgeführt. Hierbei wurde die relativ starke Adsorptionsneigung des getesteten Tensids deutlich. Trotz der Bedingungen wurde im Säulenauslauf nur eine verschwindend geringe Konzentration des Tensids kurz nach Versuchsbeginn detektiert, welche vermutlich auf einen anfänglichen Ausstrag durch partikulären Transport oder durch Randgängigkeiten zurückzuführen war. Die Hauptmenge des eingesetzten Tensids verblieb im Bodenmaterial (**Abb. 5**), wie durch Extraktion einzelner Sandschichten mit Methanol und HPLC-ESI-MS/MS-Analyse der Extrakte gezeigt wurde. Eine messbare Verlagerung solcher Tenside ins Grundwasser ist daher eher unwahrscheinlich.

Fazit

Die entwickelte spurenanalytische Methode für ausgewählte Trisiloxantenside war geeignet, um ihr Vorkommen anhand von Messungen in Oberflächenwässern zu prüfen und ihr Versickerungsverhalten ins Grundwasser anhand von Modellversuchen abzuschätzen. Besonders die Hydrolyseempfindlichkeit der PEMS und der getesteten Trisiloxantenside spricht

dafür, dass die Tenside selbst als Spurenverunreinigungen von Rohwasserressourcen kaum zu erwarten sind, was auch durch den seltenen Nachweis bei einem Oberflächengewässer-Screening bestätigt wurde. Eine verlässliche Aussage über Vorkommen und Verhalten der Transformationsprodukte, z. B. der bei der Hydrolyse der Siloxanreste erzeugten substituierten Silandiole, kann hingegen derzeit nicht getroffen werden. Hierfür sind weitere, allerdings aufgrund der Stoffeigenschaften dieser Verbindungen und wegen des Fehlens analytischer Standards derzeit nicht durchführbare Untersuchungen notwendig.

Danksagung und Schlussbemerkung

Wir danken dem DVGW für die finanzielle Unterstützung des Forschungsvorhabens „Studie zum Einfluss von Silikontensiden auf die Rohwasserqualität von Wasserwerken“ (W 2-01-10). Des Weiteren gilt unseres Dank Prof. Michael Burkhardt, Conrad Dietschweiler und Martina Böni vom Institut für Umwelt- und Verfahrenstechnik UMTEC der Hochschule für Technik Rapperswil (HSR) (CH) für die Zusammenarbeit bei der Durchführung der Laborlysimeterversuche, der Firma CHT R. Beitlich GmbH für die Bereitstellung von Referenzverbindungen und die fachliche Diskussion, Dr. Marcus Godejohann und Dr. Li-Hong Tseng von Bruker Biospin, Rheinstetten, für die Durchführung der HPLC-SPE-NMR/MS-Messungen sowie allen beteiligten Kolleginnen und Kollegen des TZW. ■

Literatur:

- [1] Cowles, R. S., Cowles, E. A., McDermott, A. M., Ramoutar, D. (2000): „Inert“ formulation ingredients with activity: Toxicity of trisiloxane surfactant solutions to twospotted spider mites (Acari: Tetranychidae). *J. Econ. Entomol.* 93, 180–188.
- [2] Michel, A., Brauch, H.-J., Worch, E., Lange, F. T. (2012): Development of a liquid chromatography tandem mass spectrometry method for trace analysis of trisiloxane surfactants in the aqueous environment: An alternative strategy for quantification of ethoxylated surfactants. *J. Chromatogr. A* 1245, 46–54.
- [3] UVM & RP (2009): Umweltministerium Baden-Württemberg, Regierungspräsidium Stuttgart: Bewirtschaftungsplan Bearbeitungsgebiet Neckar gemäß EG-Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG), 1–286.
- [4] Powell, D. E., Carpenter, J. C. (1997): Polyethermethylosiloxanes. In: Chandra, G. (ed.): *Organosilicon Materials*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 225–239.
- [5] OECD (2004): OECD Guideline for the Testing of Chemicals, Test No. 111: Hydrolysis as a Function of pH, OECD iLibrary.
- [6] Michel, A., Brauch, H.-J., Worch, E., Lange, F. T. (2014): Homologue specific analysis of a polyether trisiloxane surfactant in German surface waters and study on its hydrolysis. *Environ. Pollut.* 186, 126–135.
- [7] Laubie, B., Bonnafous, E., Desjardin, V., Germain, P., Fleury, E. (2013): Silicone-based surfactant degradation in aqueous media. *Sci. Total Environ.* 199–205, 454–455.
- [8] Hirner, A. V., Flassbeck, D., Gruemping, R. (2003): Organosilicon Compounds in the Environment. In: Craig, P.J. (ed.): *Organometallic Compounds in the Environment*, Wiley.
- [9] Sommerlade, R., Parlar, H., Wrobel, D., Knochs, P.: *Environ. Sci. Technol.* (1993): Product analysis and kinetics of the gas-phase reactions of selected organosilicon compounds with OH radicals using a smog chamber-mass spectrometer system.

Die Autoren

Dr. Frank Thomas Lange ist Leiter der F&E-Gruppe „Analytik, Vorkommen und Verhalten von Spurenstoffen“ in der Abteilung „Analytik und Wasserbeschaffenheit“ am TZW.

Amandine Michel, M. Sc., war bis Ende 2013 wissenschaftliche Mitarbeiterin am TZW und promoviert in Kürze an der TU Dresden, Fakultät Umweltwissenschaften, bei Prof. E. Worch. Sie arbeitet derzeit als Prüfleiterin im Bereich Umweltverhalten von Pflanzenschutzmitteln bei der BASF.

Kontakt:

Dr. Frank Thomas Lange
DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW)
Karlsruher Str. 84
76139 Karlsruhe
Tel.: 0721 9678-157
E-Mail: frankthomas.lange@tzw.de
Internet: www.tzw.de