

6.26 Siloxane

Vorhergehende Berichte: HlFU 1999 (für 1997-1998), S. 72-74
 Tabellen: HLUG 2003b, Tab. 101-103

I. Allgemeine Angaben

Aus der Gruppe der organischen Siliciumverbindungen (Siloxane) wurden 1997 vier Verbindungen überprüft. Es handelte sich um drei lineare und eine cyclische Siloxan-Verbindung, die insgesamt als flüchtig eingestuft werden:

Lineare Polydimethylsiloxane (PDMS):	Cyclische Methylsiloxane:
Hexamethyldisiloxan (L2)	Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCTS; D4)
Octamethyltrisiloxan (L3)	
Decamethyltetrasiloxan (L4)	

Die Substanzgruppe wurde auf Grund ihrer hohen Verwendungsmenge, der wasserrelevanten offenen Anwendung, der hohen Toxizität einzelner Siloxan-Derivate, der geringen Bioabbaubarkeit, hohen Absorbierbarkeit, hohen Biokonzentration sowie der extremen Flüchtigkeit, die einen ubiquitären Eintrag aus der Luft in das Wasser vermuten lässt, in das Messprogramm aufgenommen.

II. Verfügbare Messdaten

Es liegen Siloxan-Messungen für das Jahr 1997 aus 13 Oberflächengewässern sowie aus 9 kommunalen und 6 industriellen Kläranlagenabläufen vor (vgl. Übers. 6.26.1).

Probenahmeort: Ortstyp/Matrix	Stoffgruppe/Parameter	Jahre	Anmerkungen
1. Oberflächengewässer Wasser	L2, L3, L4, D4	1997	13 Oberflächengewässer
2. Kommunale Kläranlagen Ablauf (Wasser)	L2, L3, L4, D4	1997	9 KKA
3. Industrielle Kläranlagen Ablauf (Wasser)	L2, L3, L4, D4	1997	6 IKA

III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität

Siloxane sind Sauerstoffverbindungen des Siliciums mit der allgemeinen Formel $H_3Si-[O-SiH_2]_n-O-SiH_3$ (dabei gilt: $n = 0$: Disiloxane; $n = 1$: Trisiloxane; $n = 2$: Tetrasiloxane, usw.). Die H-Atome können durch organische Reste ersetzt sein. Die Polymerisationsprodukte dieser Siloxane bezeichnet man als Silikone (Polyorganosiloxane). Lineare Methylsiloxane werden mit „L“, cyclische mit „D“ abgekürzt.

1. Umwelteinträge und Vorkommen

Silikone werden in unterschiedlichen Formen hergestellt und lassen sich je nach chemischer Zusammensetzung und entsprechenden physikalisch-chemischen Eigenschaften in Öle, Harze und Kautschuke einteilen (Übersicht: Moretto et al. 2003).

Bei den Silikonölen handelt es sich um lineare Diorganopolysiloxane. Die 1997 gemessenen *drei linearen Siloxane* gehören zu den Polydimethylsiloxanen (PDMS), die mit rd. 80 Prozent (Grümping 1999) den größten Anteil der kommerziell hergestellten Silikone darstellen. Silikonöle kommen in umweltoffenen Anwendungen als Öl oder in Form von Folgeprodukten wie Emulsionen, Silikonpasten oder Silikonfetten in sehr vielen Bereichen zum Einsatz: Als Gleitmittel, Hydrauliköle, Lacke, Textilhilfsmittel, bei Kosmetikprodukten, als Entschäumer in Waschmitteln, als Poliermittel für Autolacke, Leder und Möbel u.a.m. In Medizin und Kosmetik dienen sie als Bestandteile von Hautschutzsalben, Salbengrundlagen, zur Frisurstabilisierung, als Fixatur für Duftstoffe und Bestandteil von Zahnpasten. Kurzkettige Silikonöle mit weniger als 10 Siloxaneinheiten gelten als flüchtig (Volatile Methylsiloxane, VMS).

Hexamethyldisiloxan (L2) ist eine farblose Flüssigkeit, die hauptsächlich als Zwischenprodukt (Endblocker zur Begrenzung des Polymerisationsgrades bei Silikon-Herstellung), ferner in verschiedenen Spezialanwendungen wie z.B. als Standard in der NMR-Spektroskopie, als Löse- oder auch als Kühlmittel eingesetzt wird. Die anderen linearen niedermolekularen PDMS haben technisch geringere Bedeutung und finden in Spezialanwendungen u.a. der Kosmetikindustrie Verwendung.

Der Gebrauch von niedrigviskosen Silikonölen in Produkten der privaten Konsumtion ist gewässerrelevant. Studien aus den USA zufolge wurden etwa 14 Prozent des PDMS-Produktionsvolumens über den Abwasserpfad entsorgt. Wegen ihrer hohen Flüchtigkeit sind die in Gewässern nachgewiesenen VMS-Konzentrationen jedoch gering. Dies gilt, trotz ihrer Adsorptionsneigung, auch für die Anreicherung im Sediment. (Grümping 1999)

Bei dem vierten gemessenen Siloxan, dem *Octamethylcyclotetrasiloxan* (OMCTS, D4), handelt es sich um eine cyclische Verbindung, die zu 90-95 Prozent als Zwischenprodukt zur Synthese der PDMS und anderer großmolekularer Silikone dient. Hauptverwendung von OMCTS als Endprodukt war in der Vergangenheit der Lösemittlersatz bei Deo-Rollern. Es ist wegen der 2001 erfolgten Einstufung als fertilitätsmindernd (Repr. Cat. 3 nach 2001/59/EG; vgl. TRGS 905) nach Herstellerankunft weitgehend durch D5 (Decamethylcyclopentasiloxan) ersetzt worden (Dow Corning 2003).

Die Produktions- bzw. Verarbeitungsmenge von OMCTS wurde für Mitte der 90er Jahre mit 30.000 t/a (Bundesrepublik) angegeben, wovon aber nur ca. 5 Prozent auch als Endprodukt eingesetzt wurden (Rest: Zwischenprodukt). Damalige Hersteller/Verarbeiter: Dow Corning Europe, Wacker-Chemie Burghausen (HLfU 1999; Dow Corning 2003).

2. Stoffeigenschaften, Toxizität

OMCTS – für die Substanz ist auch die Abkürzung D4 üblich – gehört zu den niedermolekularen leichtflüchtigen Methylsiloxanen. Die Verbindung ist unpolar und hat einen $\log K_{ow}$ von 5,1 (Hobson/Silberhorn 1995), was Bioakkumulation bzw. Geoakkumulation erwarten lässt. In der neueren Literatur werden die Henry-Konstante mit

3,4 bei Normalbedingungen und der Dampfdruck mit 1,2 - 1,33 hPa angegeben (Dow Corning S.A. 2003; Grümping 1999). Die Wasserlöslichkeit ist mit 74 µg/L gering. Wegen dieser geringen Löslichkeit, des hohen $\log K_{ow}$ und der sehr hohen Flüchtigkeit wird angenommen, dass die aus der Anwendung von OMCTS resultierende Belastung über den Wasserpfad nur vorübergehender Natur ist. Die VMS wandern bevorzugt aus dem Wasser in die Atmosphäre. Dort unterliegen sie einem relativ raschen Abbau durch Hydroxyl-Radikale. Es wird für OMCTS bei einer Verdunstungsrate (k_v^c/k_v^0) von 0,57 eine Halbwertszeit in Oberflächengewässern zwischen 3 Stunden und 6 Tagen angenommen (Hobson/Silberhorn 1995). Dabei zeigt OMCTS neben der starken Tendenz zur Verflüchtigung auch eine starke Tendenz zur Adsorption, so dass eine rasche Bindung an Schwebstoff und Sediment zu vermuten ist (Ternes et al. 2003; Hobson/Silberhorn 1995 schätzen, dass >50 Prozent des OMCTS im Kläranlagen-Abfluss an organische Materie gebunden sind). Es wird jedoch meist angenommen, dass die niedermolekularen VMS (darunter OMCTS) sich bereits im Kläranlagenzufluss fast vollständig aus dem Abwasser verflüchtigen und nur in geringer Konzentration an Klärschlamm adsorbieren (ca. 1,5 Prozent lt. Grümping 1999). Bei der Klärschlammbehandlung vermindert sich dieser Gehalt durch Verflüchtigung weiter, wobei sich die VMS im Faulgas anreichern (Schröder 1997; Rossol et al. 2003)¹.

Ein Bioabbau von OMCTS im Wasser konnte nicht festgestellt werden; der Biokonzentrationsfaktor (BCF) lag bei 12.400 (Hobson/Silberhorn 1995). Grümping (1999) fand Hinweise auf einen (in der Literatur sonst weitgehend verneinten) Bioabbau von kurzkettigen Siloxanen (VMS) in organischen Matrices. Chemischer Abbau im Boden an Tonmineralien wurde dagegen vielfach nachgewiesen. Daher ist unterschiedliches Verhalten von Siloxanen in Klärschlamm und in Böden zu beobachten.

Die niedrigste ermittelte NOEC für OMCTS im Wasser (Regenbogenforelle) lag für akute und chronische Toxizität bei 4,4 µg/L. Bezüglich Sediment-Toxizität wurde für die Mücke eine 14d-NOEC von 54-120 mg OMCTS/kg Sediment ermittelt. Das um 5 bis 6 Größenordnungen höhere Toxizitätspotential von OMCTS im Vergleich zu höhermolekularen PDMS wird mit der unterschiedlichen Molekülgröße und dadurch verminderter Membrangängigkeit erklärt (Hobson/Silberhorn 1995; Grümping 1999). Die akute Toxizität von OMCTS ist gering. Zu weiteren Daten zur aquatischen Toxizität sh. die angeführte Literatur.

Bei Untersuchungen zur endokrinen Aktivität von Organosiloxanen zeigten sich im Gegensatz zu den phenylsubstituierten Verbindungen die Derivate mit einer H-, Methyl-, Ethyl- oder Propylgruppe anstelle des Phenyls als inaktiv (Gülden et al. 1997). Untersuchungen zur Kanzerogenität liegen nicht vor, Hinweise auf ein gentoxisches Potential wurden nicht gefunden. OMCTS hat sich jedoch als fertilitätsmindernd (Repr. Cat. 3 nach 2001/59/EG) erwiesen (TRGS 905; BAuA 2001).

Auf Grund dieser Befunde wird OMCTS als R62 (Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen; daher Gefahrensymbol Xn: Gesundheitsschädlich) und

¹ In der Vergangenheit traten verschiedentlich bei mit Faulgas oder Deponiegas betriebenen Blockheizkraftwerken Probleme an Gasmotoren durch siliciumhaltige Ablagerungen auf. Das in Faulbehältern von Klärwerken produzierte Faulgas stellte sich als Quelle des Siliciums heraus. Im Einzugsbereich von Emscher und Lippe konnte ein Hersteller von Kosmetika als Haupteinleiter von Siloxanen ermittelt werden. Nach Verminderung des Kläranlagenzuflusses von Siloxanen durch Inbetriebnahme einer Ultrafiltrationsanlage bei dem Verursacherbetrieb wurden nur noch geringe Siliciumkonzentrationen im Faulgas beobachtet. (Rossol et al. 2003)

R53 (Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben) eingestuft; Wassergefährdungsklasse 2 (Dow Corning S.A. 2003; Wacker-Chemie 2004).

Polydimethylsiloxane (PDMS): Die hier untersuchten *kurzkettigen* linearen PDMS (L2-L4) gehören ebenfalls zu den niedermolekularen flüchtigen Methylsiloxanen (VMS) mit hohem Dampfdruck. Er beträgt im Fall von Hexamethyldisiloxan 42 hPa (Dow Corning S.A. 2003). Sie werden wie die cyclischen Vertreter in Deponiegasen nachgewiesen und gehen (anders als die hier nicht in Rede stehenden höhermolekularen, nichtflüchtigen PDMS mit mehr als 10 Siloxaneinheiten) aus dem Wasser in die Atmosphäre über, zeigen aber auch eine starke Adsorptionsneigung. Hinsichtlich des VMS-Abbaus und dabei relevanter mikrobieller Prozesse gilt das gleiche, was oben über OMCTS gesagt wurde. Die PDMS stören die Abbauleistung von biologischen Kläranlagen nicht und werden selbst biologisch nicht abgebaut. Das Biokonzentrationspotential nimmt mit steigendem Molekulargewicht zu. (Griessbach/Lehmann 1999; Grümping 1999; Dow Corning Corp. 1999).

Hexamethyldisiloxan ist mit einem LC₅₀-Wert (96h) von 0,46 mg/L (Fisch [*Oncorhynchus mykiss*]), einem EC₅₀-Wert (72h) für Invertebraten (*Daphnia magna*) von 0,79 mg/L und einem EC₅₀-Wert (96h) für Algen (*Selenastrum capricornutum*) von >0,93 mg/L als Stoff eingestuft, der sehr giftig für Wasserorganismen ist und in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben kann (R50/53; dementsprechend Gefahrensymbol N, Umweltgefährlich und Wassergefährdungsklasse 2. (Dow Corning S.A. 2003)

Die beiden anderen linearen PDMS *Octamethyltrisiloxan* und *Decamethyltetrasiloxan* sind als R53 (Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben) sowie in Wassergefährdungsklasse 1 eingestuft. (Dow Corning S.A. 2003)

3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Für Siloxane liegen keine Zielwerte vor.

IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

1. Siloxane im Wasser hessischer Oberflächengewässer 1997

Aus der Gruppe der flüchtigen Siloxane konnte 1997 in den hessischen Oberflächengewässern bei jeweils 15 Messwerten nur Octamethylcyclotetrasiloxan in einem Fall mit 0,7 µg/L in der Modau nachgewiesen werden. Alle anderen Derivate lagen unter der Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/L.

2. Siloxane im Ablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 1997

In den Abläufen von 9 kommunalen und 6 industriellen Kläranlagen waren die vier Siloxane bei einer BG von 0,1 µg/L nicht nachweisbar.

Vergleichswerte: Im Rahmen einer Monitoring-Studie in den USA wurden in Zuflüssen von Kläranlagen 2-7 µg/L OMCTS gemessen, was weniger als 5 Prozent der dort verbrauchten OMCTS-Menge entspricht. Im Klärschlamm wurden Konzentrationen von 16,6 mg/kg ermittelt. Im Ablauf von Kläranlagen waren dagegen nur 0,06-0,41 µg/L OMCTS nachweisbar, was im Vergleich zum Zulauf einer Verminderung um 95 Prozent entspricht (Hobson/Silberhorn 1995). Unter der Annahme einer Bioverfügbarkeit von 50 Prozent und eines Verdünnungsfaktors von 3 liegen die von den

genannten Autoren geschätzten Konzentrationen von OMCTS in Oberflächenwasser im Bereich von 0,01-0,068 µg/L.

V. Bewertung

1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen

Es gibt keine Zielvorgaben für Siloxane in Schwebstoff oder Wasser. Hilfsweise kann die Konzentration in der Wasserphase mit in der Literatur angeführten Toxizitätsdaten verglichen werden. Die NOEC für das aquatoxisch relevanteste Siloxan, OMCTS, liegt bei 4,4 µg/L. In den hessischen Gewässern lagen alle 1997 gemessenen Konzentrationen von OMCTS unter der BG von 0,1 µg/L.

2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

Eine Tendaussage ist nicht möglich, da nur Messdaten aus 1997 vorliegen. Ebenso fehlen Vergleichsdaten.

3. Zusammenfassende Bewertung

Nach den vorliegenden Daten stellen Siloxane in der Wasserphase keine Gefahr für Oberflächengewässern dar. Da bei den stark hydrophoben Siloxanen neben dem Ausgasen aus dem Wasser auch Adsorption an Feststoff auftritt, müssten für eine abschließende Beurteilung Daten zu Schwebstoffgehalten (und Klärschlammgehalten) herangezogen werden, die jedoch nicht verfügbar sind.

VI. Lit.

- BAuA 2001: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, Begründungen zur Bewertung von Stoffen als krebserzeugend, erbgutverändernd oder fortpflanzungsgefährdend: Octamethylcyclotetrasiloxan (D4), Ausgabe März 2001
- Dow Corning 2003: Dow Corning GmbH, Wiesbaden, pers. Mitt. Februar 2003
- Dow Corning Corp. 1999, An Overview of Volatile Methylsiloxane (VMS) Fluids in the Environment, Last revision 12/99
- Dow Corning S.A. 2003: Sicherheitsdatenblätter Dow Corning 200(R)Fluid, 0.65 CST (= Hexamethyldisiloxan, CAS-Nr. 107-46-0); Dow Corning 200(R)Fluid, 1 CST (= Octamethyltrisiloxan, CAS-Nr. 107-51-7); Dow Corning 200(R)Fluid, 1.5 CST (= Decamethyltetrasiloxan 98,0%, CAS-Nr. 141-62-8); Dow Corning 200(R)244 Fluid (= Octamethylcyclotetrasiloxan 99,0%, CAS-Nr. 556-67-2)
- M. Gülden et al., Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern, UBA-Texte 46/97, Berlin 1997
- E. F. C. Griessbach/R. G. Lehmann, Degradation of Polydimethylsiloxane Fluids in the Environment – a Review, in: Chemosphere 38, 1999, S. 1461-1468
- R. Grümping, Umweltrelevante Studien zur Verteilung und zum Verhalten von Methylsiloxanen, München 1999 [Diss. Gesamthochschule Essen 1999]
- HLfU [Hessische Landesanstalt für Umwelt] 1999: C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1998. Ergänzender Bericht zu 1997-1998. HLfU, Wiesbaden o.J. [1999]
- HLUG [Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie] 2003b: S. Fongler, C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen

- Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG, Wiesbaden [2003]
- J. F. Hobson/E. M. Silberhorn, Octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS), a case study: summary and aquatic risk assessment, in: *Environmental Toxicology and Chemistry* 14, 1995, 1667-1673
- H.-H. Moretto et al., Silicones, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th Compl. Revised Ed., Vol. 32, Weinheim [Wiley-VCH] 2003, S. 531-570
- D. Rossol et al., Siloxane im Faulgas. Erfahrungen mit verschiedenen Gasreinigungsverfahren bei Emschergenossenschaft und Lippeverband, in : *KA – Abwasser, Abfall* 50, 2003, Nr. 8, S. 1043-1051
- H. F. Schröder, Biochemisch schwer abbaubare organische Stoffe in Abwässern und Oberflächenwässern – Vorkommen, Bedeutung und Elimination, Aachen 1997
- Th. A. Ternes et al., Körperpflegemittel in der aquatischen Umwelt. Eine bisher vernachlässigte Stoffgruppe, in: *UWSF – Z Umweltchem Ökotox* 15, 2003, S. 169-180
- TRGS 905: Technische Regeln für Gefahrstoffe. Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe, *Bundesarbeitsblatt* H. 3/2001, S. 97 ff.
- Wacker-Chemie 2004: Wacker-Chemie GmbH, Sicherheitsdatenblatt Cyclen D4 (Octamethylcyclotetrasiloxan), München 2004