



SILOXANE in der Umwelt und im Klärgas

Bericht

Oktober 2009



**Baudirektion
Kanton Zürich**

AWEL Amt für
Abfall, Wasser, Energie und Luft

Autorin:

Mira Portmann
Praktikantin beim
AWEL, Abteilung Gewässerschutz

betreut von:

Dr. Peter Spohn

Die Autorin bedankt sich für die Unterstützung und die gute Zusammenarbeit bei folgenden Personen:

Dr. Hans Jörg Bachmann, Agroscope Reckenholz-Tänikon ART
Dr. Ivan Beranek, ENVILAB AG, Zofingen
Peter Egli & Dr. Claudia Höckelmann, Labor Veritas AG, Zürich
Katharina Graf & Dipl. Ing. Manfred Hagmann, SAS hagmann GmbH, Horb a. N. (D)
Dr. Thomas Häusler, Umweltanalytik RUK GmbH, Longuich (D)
Michael Hüsler & Beat Näf, Acrona Systems Ltd., Aarau
Sebastian Joswig, Technische Universität München
Dr. Herbert Knoblauch, Dr. Graner & Partner GmbH, München (D)
Dr. Michael Sander, ETH Zürich

folgenden MitarbeiterInnen des AWEL:

Urs Holliger, Oliver Jäggi, Dr. Markus Koch, Christian Lüthi, Erich Meier, Hedy Pfister, Dr. Irene Purtschert, Daniel Rensch, Andreas Wyss

und folgenden Mitarbeitern verschiedener ARAs:

Karl Müller, Walter Schweizer und Martin Schafflützel, ARA Zürich-Werdhölzli
Rolf Rinderknecht, ARA Pfungen
Willi Roth und Benno Maissen, ARA Adliswil-Sihltal
Max Schachtler, ARA Dübendorf-Neugut
Franco Vitali, ARA Seuzach.

Titelbild: Siliziumablagerungen auf einem Kolben eines Gasmotors der ARA Zürich-Werdhölzli

Zürich, Oktober 2009

INHALTSVERZEICHNIS

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	4
ZUSAMMENFASSUNG	5
EINLEITUNG	6
TEIL I: SILOXANE IN DER UMWELT	8
1 SILOXANE	8
1.1 Flüchtige Methylsiloxane (VMS)	8
1.2 Physikalische & chemische Eigenschaften	8
1.3 Produktion & Verwendung	10
2 VERTEILUNG IN DER UMWELT	11
2.1 Atmosphäre	11
2.2 Boden	12
2.3 Wasser & Sedimente	12
2.4 Abwasserreinigungsanlage (ARA)	13
2.4.1 Siloxane im ARA-Zulauf	13
2.4.2 Siloxane im ARA-Ablauf	13
2.4.3 Verteilung während des Abwasserreinigungsprozesses	14
2.4.4 Abbau	15
2.5 Mensch & Tier	15
3 ÖKOTOXIKOLOGIE	16
3.1 Aquatische Toxizität	16
3.2 Wirkungsmechanismen & Reproduktionstoxizität	17
TEIL II: SILOXANE IM KLÄRGAS	19
4 ANALYTIK	19
4.1 Probenahmemethoden	19
4.1.1 Absorption	19
4.1.2 Adsorption	20
4.1.3 Gassammelgefäß	20
4.1.4 Unterschiede zwischen den Probenahmemethoden	21
4.2 Analytische Messmethoden	22

4.3	Probenahme- & analytische Messmethoden in der Praxis	22
4.3.1	Absorption	22
4.3.2	Adsorption	23
4.3.3	Gassammelbehälter	24
4.3.4	Vergleich	24
5	MESSKAMPAGNEN UND -VERGLEICHE	25
5.1	Messkampagne 2004	25
5.2	Messvergleich 2005	26
5.3	Messvergleich 2007	27
5.4	Ringversuch 2008	28
5.4.1	Versuchskonzept	29
5.4.2	ARA Pfungen	31
5.4.3	ARA Seuzach	32
5.4.4	ARA Adliswil-Sihltal	33
5.4.5	Diskussion	34
5.5	Messreihe 2009	35
5.5.1	Resultate	36
5.5.2	Diskussion	37
6	KLÄRGASREINIGUNG	39
6.1	Aktivkohlefilter	39
6.2	SAGTM Filtersystem & SWOPTM Prozess	40
6.3	Andere Installationen	40
6.3.1	Kühlung & Tiefkühlung	41
6.3.2	Gaswäsche mit Heizöl & anderen Flüssigkeiten	41
6.3.3	Regenerierbare Trocknungsmittel / Silicagel	42
7	FAZIT	43
7.1	TEIL I: SILOXANE IN DER UMWELT	43
7.2	TEIL II: SILOXANE IM KLÄRGAS	44
	LITERATURVERZEICHNIS	46
	GLOSSAR	50
	Anhang 1	52
	Anhang 2	53
	Anhang 3	54
	Anhang 4	55
	Anhang 5	58

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AED	Atomemissionsdetektor
ARA/ARAs	Abwasserreinigungsanlage/n
AWEL	Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft des Kanton Zürich
BCF	Biokonzentrationsfaktor
BHKW	Blockheizkraftwerk
DMSD	Dimethylsilandiol
D3	Hexamethylcyclotrisiloxan
D4	Octamethylcyclotetrasiloxan
D5	Decamethylcyclopentasiloxan
D6	Dodecamethylcyclohexasiloxan
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
LOEC	<i>lowest observed effect concentration</i>
L2	Hexamethyldisiloxan
L3	Octamethyltrisiloxan
L4	Decamethyltetrasiloxan
L5	Dodecamethylpentasiloxan
MS	Massenspektrometrie
NOEC	<i>no observed effect concentration</i>
PDMS	Polydimethylsiloxane
Si	Silizium
TS	Trockensubstanz
VMS	<i>volatile methylsiloxanes</i> , flüchtige Methylsiloxane
VOC	<i>volatile organic compound</i> , flüchtige organische Verbindungen

ZUSAMMENFASSUNG

Synthetische organische Siliziumverbindungen (Siloxane) sind in zahlreichen Alltagsprodukten vorhanden. Einmal in die Umwelt gelangt, verteilen sich die flüchtigen Methylsiloxane (VMS) wegen ihrer Flüchtigkeit zum grössten Teil in die Atmosphäre. Ein geringer Anteil gelangt jedoch auch ins Wasser und in den Boden, wo eine Akkumulation aber, angesichts der Tendenz der VMS in die Gasphase überzugehen, nicht zu erwarten ist. In der Atmosphäre werden VMS durch Reaktion mit OH-Radikalen zu Zwischenprodukten abgebaut, deren Schicksal noch nicht abschliessend geklärt ist. Es ist davon auszugehen, dass durch die weiterhin ansteigende Produktionsrate dieser Substanzklasse die Hintergrundbelastung in der Luft zunehmen wird. Ökotoxikologische Untersuchungen mit Ratten haben messbare negative Auswirkungen auf die Reproduktion und die Leber aufgezeigt. Ein Gefährdungspotential für den Menschen kann bei vermehrter Verwendung von siloxanhaltigen Produkten und dementsprechend erhöhter Exposition über die Luft nicht ausgeschlossen werden.

Ein relativ kleiner Teil der VMS gelangt über das Abwasser in Abwasserreinigungsanlagen (ARAs), reichert sich dort im Klärschlamm an und verflüchtigt sich während der Faulung in das Klärgas. Bei der Verbrennung des Klärgases in Gasmotoren führen die Siloxanverbindungen zu siliziumhaltigen Ablagerungen auf Motorteilen, was einen erhöhten Verschleiss zur Folge hat. Zur Vermeidung von Schäden an den Gasmotoren müssen die Siloxanverbindungen aus dem Klärgas entfernt werden. Dies wird in der Praxis hauptsächlich mit Aktivkohlefiltern erreicht. Da es keine Standardmethode zur analytischen Messung der VMS in Klärgas gibt, werden zur Bestimmung der Siloxankonzentration verschiedene Verfahren angewendet. Ein vom AWEL durchgeführter Ringversuch hat gezeigt, dass die quantitative Bestimmung der VMS mithilfe von Tedlar-Gasbeuteln und auch die Verwendung von Aceton als absorbierendes Lösungsmittel in Gaswaschflaschen zu zuverlässigen Ergebnissen führen. Es konnte jedoch nicht geklärt werden, wieso die Methode der Absorption in Aceton zum Teil höhere Resultate ergibt und welche Methode der effektiven Siloxankonzentration näher kommt. Messreihen über knapp drei Wochen auf zwei ARAs ergaben ungleiche Resultate und lassen bezüglich dem Ausmass von Schwankungen der Siloxankonzentration in Klärgas innerhalb von Wochen viele Fragen offen.

EINLEITUNG

Auf Abwasserreinigungsanlagen (ARAs) wird aus Klärschlamm eine erneuerbare Energieressource gewonnen: Klärgas. Es entsteht in abgeschlossenen Faultürmen, wo der bei der Abwasserreinigung anfallende Klärschlamm während 20 - 30 Tagen bei Temperaturen zwischen 30 und 40°C von anaeroben Mikroorganismen ausgefault wird.

Klärgas besteht zu 64 - 67 Vol% aus Methan (CH_4), zu 31 - 34 Vol% aus CO_2 und zu 1 - 2 Vol% aus Spurengasen wie H_2 , N_2 , O_2 oder H_2S . Der Hauptbestandteil Methan verfügt über einen Heizwert von knapp 10 kWh pro Nm^3 . Der Energiewert von Klärgas beträgt somit je nach Methangehalt zwischen 6.4 und 6.7 kWh pro Nm^3 . Damit kann in Wärme-Kraft-Kopplungsanlagen wie z.B. einem Blockheizkraftwerk (BHKW) oder einer Mikrogasturbine elektrische und thermische Energie erzeugt werden.

Die meisten ARAs nutzen diese Energiequelle bereits: Im Jahr 2007 wurde im Kanton Zürich 31.5 GWh Strom mit Klärgas erzeugt. Verglichen mit dem totalen Stromverbrauch für die Abwasserreinigung von 75.6 GWh, was übrigens ca. 1% des gesamten kantonalen Stromverbrauchs ausmacht, entspricht die eigene Stromproduktion der ARAs mit Klärgas einem Anteil von 42%. Oder anders ausgedrückt: Der Strom-Eigenversorgungsgrad der zürcherischen ARAs liegt bei durchschnittlich 42%. Die produzierte Wärme reicht den ARAs normalerweise aus, um den eigenen Bedarf vollständig selber zu decken. Vor allem in den Sommermonaten ist meist sogar ein Überschuss an Wärme vorhanden, welcher vernichtet bzw. an die Atmosphäre abgegeben werden muss. Insofern ist für die Zukunft vor allem eine weitere Steigerung des Eigenversorgungsgrades mit Strom erstrebenswert.

Durch die energetische Nutzung des Klärgases können ARAs einerseits ihre Betriebskosten reduzieren, da ein Teil der benötigten Energie selbst produziert wird, und andererseits einen Beitrag zu einer nachhaltigen Energieversorgung leisten. Ersteres setzt jedoch voraus, dass die Verbrennung des Klärgases in Wärme-Kraft-Kopplungsanlagen relativ problemlos abläuft und somit der Aufwand, beispielsweise für die Wartung der Anlagen, nicht zu gross ist. Wenn diese Voraussetzung nicht erfüllt ist, kann es vor allem bei kleineren ARAs sein, dass der Betrieb eines BHKW's oder einer Mikrogasturbine aus wirtschaftlicher Sicht in Frage gestellt werden muss.

Das relevanteste Problem in dieser Hinsicht stellen die im Klärgas im mg/m^3 Bereich auftretenden Siloxane dar¹. Diese organischen Siliziumverbindungen werden in immer grösseren Mengen in Alltagsprodukten sowie auch in der Industrie verwendet und gelangen mit dem Abwasser in die ARAs. Dort adsorbiert ein Teil der Siloxane an den Klärschlamm und gelangt so in die Faultürme, wo die flüchtigen Siloxanverbindungen aufgrund der erhöhten Temperatur in die Gasphase übergehen.

In einem ersten Teil des vorliegenden Berichts wird erläutert, wie und in welchen Mengen die Siloxane in die Umwelt gelangen, wie sie sich dort verteilen bzw. ob sie abgebaut werden und in welchen Konzentrationen sie in verschiedenen Matrices wie z.B. der Luft gemessen werden können. Des Weiteren werden die wichtigsten Erkenntnisse aus ökotoxikologischen Studien zusammengefasst, um schliesslich anhand dieser Informationen in vereinfachter Art und Weise das Risiko, welches von dieser chemischen Stoffklasse ausgeht, abschätzen zu können.

Der zweite Teil des Berichts befasst sich spezifisch mit der Siloxanproblematik im Klärgas. Da sich ein Teil der im Klärgas enthaltenen Siloxane im Verbrennungsraum der Motoren zu Siliziumoxiden umwandelt, bilden sich glasartige Ablagerungen auf Motorteilen wie z.B. Kolben, Zylinderköpfen, Ventilen und Abgasturbinen (siehe Abbildung 1 und 2). Auch Katalysatoren werden aufgrund der zunehmenden Verglasung

¹ Siloxane kommen auch in Deponiegas vor, jedoch unterscheidet sich die Zusammensetzung der verschiedenen Siloxan-Einzelsubstanzen in der Regel von derjenigen in Klärgas.

der aktiven Oberfläche geschädigt und es treten erhöhte Siliziumgehalte im Motorenöl auf. Dies führt zu verkürzten Ölwechselintervallen, erhöhtem Verschleiss und häufigeren Revisionen der Motoren, bis hin zum Totalausfall von BHKWs. Dadurch entstehen hohe Wartungs- und Ausfallkosten, die die Wirtschaftlichkeit der Energieerzeugung auf ARAs beeinträchtigen (Hagmann et al. 1999, Rossol und Schmelz 2005).

Zur Vermeidung oben genannter Betriebsprobleme, wird die Belastung des Klärgases mit Siloxanen quantifiziert und anschliessend eine entsprechende Vorrichtung zur Entfernung dieser Verbindungen in Betrieb genommen. In der Praxis werden zu diesem Zweck am häufigsten Aktivkohlefilter eingesetzt, in der Literatur wurden jedoch noch andere Möglichkeiten diskutiert und getestet. In Kapitel 6 werden die verschiedenen Verfahren zur Klärgasreinigung vorgestellt. Wenn eine Installation zur Entfernung der Siloxane aus dem Klärgas in Betrieb ist, sollte die Reinigungsleistung periodisch mit erneuten Gasmessungen überprüft werden, bei einem Aktivkohlefilter beispielsweise um einen Filterdurchbruch zu vermeiden und trotzdem eine optimale Ausnutzung der Filterleistung sicherzustellen.



Abbildung 1: Siliziumablagerungen an einem Ventil



Abbildung 2: Siliziumablagerungen an einer Abgasturbine

In diesem Kontext wird die Bedeutung einer zuverlässigen und effizienten Methode zur Bestimmung der Siloxankonzentration in Klärgas deutlich. Doch gerade darin besteht momentan die grösste Unsicherheit. Da es bisher weder eine einheitliche Standardmethode noch Referenzmaterialien gibt, kommen verschiedene Messmethoden zum Einsatz. Eine weitere Unsicherheit bezüglich der Quantifizierung der Siloxanbelastung stellen mögliche Schwankungen der Siloxankonzentration in Klärgas dar.

Im Rahmen dieses Berichts wurden verschiedene Methoden zur Bestimmung der Siloxankonzentration in Klärgas miteinander verglichen, mit dem Ziel, eine oder mehrere geeignete Methoden zu ermitteln. Im Anschluss wurden mit einer geeigneten Methode Messreihen durchgeführt, um eine Aussage über Schwankungen der Siloxankonzentration in Klärgas machen zu können.

TEIL I: SILOXANE IN DER UMWELT

1 SILOXANE

Siloxane sind organische Siliziumverbindungen, also Verbindungen der Elemente Silizium (Si), Sauerstoff (O), Kohlenstoff (C) und Wasserstoff (H). In der Umgangssprache werden Siloxane auch als Silikone bezeichnet. In diesem Bericht bezeichnet der Begriff ‚Silikone‘ alle synthetischen Polymere, bei denen Si-Atome über O-Atome miteinander verbunden sind. Die Bezeichnung Siloxane ist eine Abkürzung für die Bestandteile **Sil**(icon), **Ox**(ygen) und **(Meth)ane**. Siloxanverbindungen werden rein synthetisch hergestellt, es gibt keine natürlichen Vorkommen.

1.1 Flüchtige Methylsiloxane (VMS)

Im Fokus dieses Berichts stehen die flüchtigen Methylsiloxane (VMS – *volatile methylsiloxanes*), da vorwiegend diese Gruppe der Siloxanverbindungen die in der Einleitung erwähnten Probleme im Zusammenhang mit der energetischen Nutzung des Klärgases verursacht. In der industriellen Produktion ist aber auch die Gruppe der Polydimethylsiloxane (PDMS) von Bedeutung.

VMS liegen entweder in linearer oder zyklischer Struktur vor, wobei der Grundbaustein derselbe ist: $-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$. Zyklische VMS verfügen jedoch über zwei Methylgruppen weniger als die entsprechenden linearen VMS mit derselben Anzahl an Si-Atomen. Die linearen VMS werden entweder mit L oder M abgekürzt, die zyklischen mit D. Die Zahl dahinter gibt jeweils die Anzahl an Siloxan-Grundbausteinen an. Die in Abbildung 3 dargestellten zyklischen Verbindungen Octamethylcyclotetrasiloxan (D4) und Decamethylcyclopentasiloxan (D5) kommen im Klärgas am häufigsten vor. Auch Tetramethylsilan, eine Industriechemikalie, und Trimethylsilanol, ein silikonhaltiger Alkohol und Abbauprodukt einiger Siloxane, können im Klärgas vorkommen, sie sind jedoch keine eigentlichen Siloxane.

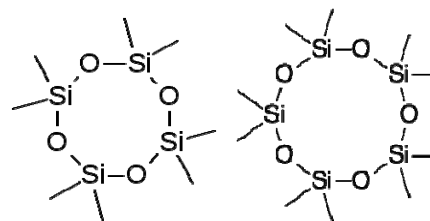


Abbildung 3: Strukturformeln von D4 und D5.

PDMS haben dieselben Grundbausteine wie VMS, sie sind jedoch zu langen Ketten zusammengefügt, an denen neben Methyl- noch andere funktionelle Gruppen an den Si-Atomen angehängt sind. Eine PDMS-Verbindung enthält zwischen 10 und über 10'000 Si-Atome.

1.2 Physikalische & chemische Eigenschaften

In Tabelle 1 sind alle VMS, die als Verunreinigung im Klärgas enthalten sein können, und ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften aufgelistet. VMS zeichnen sich durch einen hohen Dampfdruck und eine relativ geringe molare Masse (< 450 g/mol) aus. Die hohe Flüchtigkeit ist auf die schwachen zwischenmolekularen Kräfte der Siloxanketten zurückzuführen.

In unpolaren Lösungsmitteln sind sie gut löslich, im Wasser hingegen nur gering (im Bereich von $\mu\text{g/L}$). Dementsprechend sind die Henry-Konstanten (Verteilungskoeffizienten zwischen Luft und Wasser) relativ gross. Die Henry-Konstante von D4 steigt noch weiter an, wenn das Wasser Huminsäuren oder andere gelöste Substanzen enthält und eine hohe Ionenstärke aufweist (Hamelink et al. 1996, Popat & Deshusses 2008). Zwischen Luft und Abwasser hingegen verringert sich der Verteilungskoeffizient von D5 ca. um den Faktor 10 gegenüber der normalen Henry-Konstanten (David et al. 2000).

Tabelle 1: Physikalisch-chemische Eigenschaften von flüchtigen Methylsiloxanen. Quellen: Andersen et al. 2008, Chandra 1997, Graiver et al. 2003, Hamelink et al. 1996, Kent et al. 1994, Kotchetkov et al. 2001, McBean 2008, Quinn et al. 2007, Schweigkofler und Niessner 2001, Sousa et al. 1995, Whelan et al. 2004, Wheless und Pierce 2004.

Name	Abkürzung	chem. Formel	Siedepunkt (°C)	Molekulargewicht (g/mol)	Molekularvolumen (cm ³ /mol)	Wasserlöslichkeit 25°C (µg/L)	Schmelzpunkt (°C)
Hexamethyldisiloxan	L2 / M2 / MM	C ₆ H ₁₈ Si ₂ O	100 - 107	162.4	210	930	-67
Octamethyltrisiloxan	L3 / MDM	C ₈ H ₂₄ Si ₃ O ₂	153	236.5	287.3	34 / 35	-82
Decamethyltetrasiloxan	L4 / MD ₂ M	C ₁₀ H ₃₀ Si ₄ O ₃	194	310.7	364.6	6.7	-68
Dodecamethylpentasiloxan	L5	C ₁₂ H ₃₆ Si ₅ O ₄	230	384.8			-81
Hexamethylcyclotrisiloxan	D3	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	134 / 135	222.5		1560	65
Octamethylcyclotetrasiloxan	D4 / OMCTS	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	175 / 176	296.6	309.2	56 - 74 (14 - 30) ¹⁾	17
Decamethylcyclopentasiloxan	D5	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	210 / 211	370.8	386.5	17	-44
Dodecamethylcyclohexasiloxan	D6	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	245	445	463.8	5	-3

1) functional water solubility (Sousa et al. 1995)

Name und Abkürzung	Dichte (g/cm ³)	Dampfdruck bei 25°C		Henry-Konstante	log K _{OW}	Reaktionsrate mit ·OH 297 ± 2K ²⁾ (cm ³ /mol s)	geschätzte Halbwertszeit ²⁾ (d)
		(mm Hg)	kPa				
Hexamethyldisiloxan L2/M2/MM		31 - 42	4.12 - 5.62	1.3 - >19	4.2	1.2 - 1.4 * 10 ⁻¹²	11.6 - 13.5
Octamethyltrisiloxan L3/MDM		3.9	0.52	17 - 147		1.8 * 10 ⁻¹²	8.8
Decamethyltetrasiloxan L4/MD ₂ M		0.55	0.05 - 0.07	24 - 697		2.7 * 10 ⁻¹²	6
Dodecamethylpentasiloxan L5		0.07	0.009				
Hexamethylcyclotrisiloxan D3		8.6 - 10	1.14 - 1.83		3.9	5.2 * 10 ⁻¹¹	
Octamethylcyclotetrasiloxan D4/OMCTS	0.95 / 0.96	1 - 1.3	0.12 - 0.22	3 - 24	4.5 - 5.1	1.0 - 1.3 * 10 ⁻¹²	12.7 - 15.9 1 - 6 (aquat.) 10.4
Decamethylcyclopentasiloxan D5	0.96	0.2 - 0.4	0.02 - 0.05	5 - 13	5.2 - 7	1.6 * 10 ⁻¹²	1 - 2 (aquat.)
Dodecamethylcyclohexasiloxan D6		0.02 / 0.03	0.003	2.7 - 6.7	5.9		

2) unter der Annahme einer konstanten OH-Radikal Konzentration von 5 * 10⁵ mol/cm³

Charakteristisch für VMS sind ausserdem relativ grosse K_{OW} -Verteilungskoeffizienten sowie eine niedrige Viskosität. Sie sind wasserabweisend und sehr temperaturbeständig. Weitere für die industrielle Anwendung nützliche Eigenschaften von Siloxanen sind die Beständigkeit gegen Oxidation, sehr gute Hautverträglichkeit, gute Trenn- und Gleitwirkung, hohe Komprimierbarkeit und geringe Entzündbarkeit (Dewill et al. 2006, Schmelz 2001). Im Allgemeinen gelten Siloxane als chemisch inert.

1.3 Produktion & Verwendung

In den USA wurden Silikone im Jahr 1943 auf kommerzieller Basis eingeführt. Seither, und vor allem in den letzten 20 Jahren, hat die industrielle Produktion und die Verwendung von Silikonen in Alltagsprodukten stetig zugenommen. Von 1991-1995 stiegen die Verkaufszahlen beispielsweise jährlich um 7% an, so dass im Jahr 1995 in Nordamerika, Westeuropa und Japan ca. 613'000 t Silikone als Zwischen- oder Endprodukte verkauft wurden (Chandra 1997). Die Silikonproduktion Deutschlands betrug im Jahr 1996 rund 250'000 t (Reller et al. 2000). Zwischen 1995 und 1998 wuchs der globale Silikonmarkt weiterhin um jährlich 6%. Das Centre Européen des Silicones (CES) gibt an, dass das Silikon-Produktionsvolumen im Jahr 2002 rund 2 Mio. t umfasste, wovon ein Drittel in Europa zum Einsatz kommt.

Rund 80% der weltweiten industriellen Silikonproduktion machen PDMS aus. Flüchtige Methylsiloxane (VMS) werden hauptsächlich als Zwischenprodukt in der Herstellung von Silikonpolymeren verwendet. Im Jahr 1993 wurden in den USA jedoch auch 20'000 t VMS für Körperpflegeprodukte gebraucht (Chandra 1997). Vom CES werden die Verkaufszahlen für Silikone in der Körperpflege- & Kosmetikindustrie auf 21'000 - 23'000 t pro Jahr geschätzt. VMS sind unter anderem in Kosmetika (als hautverträgliche Trägersubstanz in Deodorants, Hautcremes, Haarpflegeprodukten, Parfüms und Rasierwässern), in Wasch- und Reinigungsmitteln (als Entschäumer), in Trennmitteln, Klebstoffen, Polituren und Imprägniermitteln enthalten. In Deodorants kann ihr Gewichtsanteil beispielsweise bis zu 50% betragen (McBean 2008). Ausserdem sind VMS in fast allen Silikonölen nachweisbar. Auch in Textilien, Papier, Farben und Lacken finden Siloxane dank ihrer Wasser abweisenden Eigenschaften häufig Verwendung.

Horii und Kannan (2008) konnten in zahlreichen Alltagsprodukten aus den USA und aus Japan VMS nachweisen. Die höchsten Konzentrationen an D5 und D6 enthielten Kosmetikprodukte (*liquid foundations*) und am meisten D4 wurde in Möbel-Polituren gefunden. In Hautcremes haben sie die höchsten Konzentrationen an linearen Siloxanen gemessen. Am häufigsten wurde die Verbindung D5 nachgewiesen, nämlich in 43 der insgesamt 76 untersuchten Produkte.

Solange keine Grenzwerte für Siloxane in Alltagsprodukten eingeführt werden, muss davon ausgegangen werden, dass die Produktion und der Verbrauch aufgrund der zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten weiter zunehmen werden. Tower (2003b) geht auch in Zukunft von einer Steigerung des Verbrauchs um mindestens 5% pro Jahr aus.

2 VERTEILUNG IN DER UMWELT

Da es sich bei allen Siloxanverbindungen um synthetische, natürlicherweise nicht in der Umwelt vorkommende Stoffe handelt, sollte ihre Verteilung in die verschiedenen Umweltphasen Luft, Wasser und Boden sowie auch in Lebewesen untersucht werden. Wünschenswert wäre ein möglichst schneller und vollständiger Abbau der Siloxane sobald sie in die Umwelt gelangen, sodass keine Akkumulation stattfindet und sich die Wahrscheinlichkeit für toxische Wirkungen verringert.

Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit, der relativ hohen Dampfdrücke und Henry-Konstanten kann angenommen werden, dass sich der grösste Teil der in Alltagsprodukten enthaltenen flüchtigen Methylsiloxane (VMS) in die Atmosphäre verflüchtigt. Bei VMS, die beispielsweise beim Putzen, Waschen oder Duschen ins Wasser gelangen, kann davon ausgegangen werden, dass sie entweder rasch in die Gasphase übergehen oder, wie die hohen K_{OW} -Werte vermuten lassen, in eine hydrophobe Phase (z.B. Klärschlamm oder Sedimente) verteilen. Diese einfachen Abschätzungen über die Verteilung von VMS in der Umwelt werden im Folgenden mit Erkenntnissen aus wissenschaftlichen Studien ergänzt und genauer erläutert.

2.1 Atmosphäre

VMS, die sich in die Gasphase verflüchtigt haben, können in der Atmosphäre mit NO_3 -Radikalen, Ozon (O_3) oder OH-Radikalen reagieren. Dabei überwiegt die Reaktion mit OH \cdot . Sie hat die Substitution einer Methylgruppe mit einer OH-Gruppe zur Folge (Atkinson (1991), zitiert in Whelan et al. (2004)). Die Reaktionen mit NO_3 \cdot und O_3 sind um eine Grössenordnung langsamer und spielen deshalb keine wesentliche Rolle (Graiver et al. 2003).

Wird eine konstante Konzentration an OH \cdot in der Atmosphäre von $5 \cdot 10^5$ pro cm^3 angenommen, betragen die Halbwertszeiten der flüchtigen Methylsiloxane L2, L3, L4 sowie D4 und D5 zwischen 6 und knapp 16 Tagen. Die Produkte dieser Abbaureaktionen sind hauptsächlich Silanole, beispielsweise Trimethylsilanol, welche tendenziell einen tieferen Dampfdruck als die entsprechenden VMS aufweisen und viel besser wasserlöslich sind (Whelan et al. 2004).

Mithilfe eines Modells wurde von Mueller et al. (1995) eine Abschätzung der Konzentration von D4 in der Atmosphäre vorgenommen. Die Autoren trafen dabei die Annahme, dass der gesamte Verbrauch an D4 des Jahres 1989 in den USA, also rund 5000 t, in die Atmosphäre gelangt. Das Modell berücksichtigt als einziger signifikanter Abbauweg von D4 in der Atmosphäre die Reaktion mit OH \cdot , die eine Halbwertszeit von 15.9 d aufweist. Die Resultate ergaben eine D4-Konzentration in der oberflächennahen Atmosphäre über den USA von 9.7 ng/m^3 .

Von Schröder (1997) wurde jedoch eine Gesamtkonzentration von $17 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ an zyklischen Siloxanen (D3, D4, D5 und D6) in einer Luftprobe aus einem deutschen Wohngebiet gemessen. Auch in Dänemark konnten Gesamtkonzentrationen an D4, D5, D6 und L2 von bis zu $2.4 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ in Umgebungsluft nachgewiesen werden (Greve et al. 2008). Diese gemessenen Konzentrationen liegen um zwei bis drei Grössenordnungen höher als die von Mueller et al. (1995) mithilfe des Modells vorausgesagte D4-Konzentration.

Sogar in ausgeatmeter Luft von Testpersonen wurden als Grundbelastung rund 20 - 150 Mal höhere Konzentrationen an D4 festgestellt (zwischen 0.2 und $1.4 \text{ } \mu\text{g/m}^3$), wobei die Konzentrationen bei Frauen höher lagen als bei Männern. In derselben Studie von Reddy et al. (2007) wurden auch Grundbelastungen an D5 in der ausgeatmeten Luft zwischen 1 und $2.5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ gemessen.

Von Whelan et al. (2004) wurde das Atmosphärenmodell von Mueller et al. (1995) um die Abbauprodukte der VMS erweitert. Sie berechneten die Konzentrationen an Sila-

nolen mit unterschiedlich vielen OH-Substituenten, die entweder in der Luft, gelöst in Wassertropfen oder an Partikel adsorbiert vorliegen. Die Modellierung sagt voraus, dass die Entfernung von D4, L4 und deren Abbauprodukten aus der Atmosphäre zu einem Anteil von über 99% durch nasse Deposition geschieht. Von Graiver et al. (2003) wird erwähnt, dass die Kondensation von Silanolgruppen letztendlich zu Siliziumdioxid und Wasser führt.

Auf die troposphärische Ozonproduktion haben VMS möglicherweise einen hemmenden Einfluss, da sie die Konzentration an OH[•] verringern und dadurch die verstärkte NO-Oxidation und O₃-Produktion durch flüchtige organische Verbindungen (VOC) verlangsamen (Whelan et al. 2004). Aus diesem Grund wurden sie von der amerikanischen Environmental Protection Agency (EPA) als *nonreactive volatile compounds* klassifiziert und von den Bestimmungen über die VOC-Restriktionen ausgenommen (Graiver et al. 2003). VMS scheinen ausserdem keinen negativen Einfluss auf die Ozonschicht in der Stratosphäre zu haben und verfügen über ein unbedeutendes *Global Warming Potential* (Whelan et al. 2004).

2.2 Boden

Der Abbauweg von zyklischen VMS im Boden wurde von Xu (1999) untersucht. D4, D5 und D6 werden in luftgetrockneten Böden in mehreren Schritten abgebaut, wobei der Abbau mit einer hydrolytischen Ringspaltung beginnt und als Endprodukt immer Dimethylsilandiol (DMSD) entsteht. Wird der Abbauprozess durch ein Regenereignis unterbrochen und der Boden somit mit Wasser benetzt, wird ein Teil der gebildeten Zwischenprodukte weiterhin zu DMSD abgebaut und ein Teil reagiert zurück zu zyklischen VMS.

Von Sabourin et al. (1996) konnte gezeigt werden, dass DMSD in verschiedenen Böden von Mikroorganismen abgebaut wird. Der mikrobielle Abbau ist jedoch langsam: In einem Boden war nach einem halben Jahr ca. 8% abgebaut, während in derselben Zeit in den anderen drei untersuchten Böden weniger als 2% des zugefügten DMSD abgebaut wurde.

In einer weiterführenden Studie untersuchten Xu und Grish (1999) die Abbau- und Verflüchtigungsraten von zyklischen VMS in bzw. aus Böden. In einem geschlossenen System bestimmten sie für D4 eine Halbwertszeit von ein paar Minuten bis 4.5 Tage, wobei der Abbau bzw. die Verflüchtigung unter trockenen Bedingungen am schnellsten erfolgte. Mit erhöhter Feuchtigkeit nimmt die Abbauraten für D4 ab, gleichzeitig steigt die Verflüchtigung in die Atmosphäre an. Bei wassergesättigten Böden jedoch ist die Verflüchtigungsraten wie auch der Abbau gering. Mit steigendem Molekulargewicht nehmen die Abbauraten innerhalb der zyklischen VMS ab, D4 wird also schneller abgebaut als D5 und diese Verbindung wiederum schneller als D6. Des Weiteren stellten sie fest, dass der Abbau in stark verwitterten Böden schneller war als in Böden der gemässigten Zonen.

2.3 Wasser & Sedimente

Mithilfe von gemessenen Konzentrationen in ARA-Abläufen wurde von Kent et al. (1994) sowie von Hobson und Silberhorn (1995) die Konzentration an D4 in Oberflächengewässern auf 10 - 68 ng/L geschätzt. Dabei gingen sie von den relativ konservativen Annahmen aus, dass es nicht zu Abbau oder Verflüchtigung kommt, 50% des D4 im Wasser in gelöster, bioverfügbarer Form vorliegt und der ARA-Ablauf dreifach verdünnt wird.

Anhand dieser Daten, mithilfe des K_{OW}-Wertes von 5.1 und einer einfachen Worst-Case Abschätzung berechneten sie einen Konzentrationsbereich von D4 in aquatischen Sedimenten zwischen 50 und 343 µg/kg. Kent et al. (1996) konnten mithilfe von Experimenten zeigen, dass sich nur ein geringer Teil (max. 6.7%) des im Wasser

gelösten D4 in das Sediment verteilt. Da sich die D4-Konzentration im Wasser nach 28 Tagen um über 95% verringert hatte, ging auch die D4-Konzentration im Sediment in derselben Grössenordnung zurück.

2.4 Abwasserreinigungsanlage (ARA)

Anhand von Messungen, Modellierungen und Pilotanlagen wurde in verschiedenen Studien das Verhalten von VMS in ARAs untersucht.

2.4.1 Siloxane im ARA-Zulauf

Mueller et al. (1995) schätzten den Anteil an D4, der von Alltagsprodukten über das Abwasser in ARAs gelangt. Sie gingen dabei von einem jährlichen Verbrauch an D4 von rund 5000 t in den USA aus. Unter den getroffenen Annahmen resultierte eine Konzentration von 150 µg/L im ARA-Zulauf. In Proben von drei ARAs wurde jedoch nur eine durchschnittliche Konzentration von 5 µg/L im Zulauf gemessen. Mithilfe von diesem gemessenen Wert und dem jährlichen Verbrauch wurde abgeschätzt, dass lediglich 3.3% des hergestellten & verwendeten D4 über das Abwasser in ARAs gelangt, während sich die restlichen 96.7% in die Atmosphäre verflüchtigen (vgl. Anhang 1).

Von Martin et al. (1996) wurde der Zulauf eines Grossklärwerkes in Deutschland beprobt. Dabei konnten Gesamtkonzentrationen der Siloxane D3, D4, D5 und D6 von 34.5 µg/L im Zulauf gemessen werden, wobei D5 mit einer Konzentration von 31.5 µg/L den Hauptanteil ausmachte und D4 in einer Konzentration von 1.7 µg/L vorlag.

Bis heute wurde keine andere Abschätzung über denjenigen Anteil der Siloxane, der mit dem Abwasser in eine ARA transportiert wird im Vergleich zu demjenigen, der sich direkt in die Atmosphäre verflüchtigt, veröffentlicht. Deshalb wird in den meisten Publikationen zu dieser Thematik der von Mueller et al. (1995) ermittelte Prozentanteil von 3.3% zitiert und auf alle VMS angewendet. Wie eine kritische Betrachtung dieser Abschätzung zeigt (vgl. Anhang 1), sollte jedoch vor allem für die Verbindung D5 von einer verstärkten Verteilung ins Abwasser ausgegangen werden.

2.4.2 Siloxane im ARA-Ablauf

Ausgehend von gemessenen Zulaufkonzentrationen an D4 ergab eine Modellierung von Mueller et al. (1995) durchschnittliche Konzentrationen von 0.4 - 0.7 µg/L im ARA-Ablauf. Diese liegen in derselben Grössenordnung wie das Mittel der drei gemessenen Konzentrationen in ARA-Abläufen von 0.2 µg/L. In diesen drei ARAs wurde im Durchschnitt eine D4-Elimination von knapp 95% gemessen. Demgegenüber ergab die Modellierung, dass 82% des D4 während des Abwasserreinigungsprozesses aus dem Abwasser entfernt wird.

Ein Modell von Parker et al. (1999) sagte mit 96.6% für D4 und 96.5% für D5 sogar eine noch vollständigere Entfernung durch den Abwasserreinigungsprozess voraus. Messungen in einer Pilotanlage ergaben eine etwas geringere Elimination für D4 (86%) als vom Modell vorhergesagt. Für D5 stimmte die gemessene Elimination (96%) mit dem Modell überein.

Im Ablauf einer deutschen ARA wurde von Martin et al. (1996) für die Summe der Siloxane D3, D4, D5 und D6 eine Konzentration von 0.9 µg/L gemessen. Dies entspricht einer Elimination von über 97% für die Summe der Siloxane und von 99% für D5.

2.4.3 Verteilung während des Abwasserreinigungsprozesses

Von Dewil et al. (2006) wird festgehalten, dass Siloxane während des Belebtschlammverfahrens nicht abgebaut werden, sondern vorzugsweise an EPS (*extracellular polymeric substances*) adsorbieren und sich dadurch die Siloxankonzentration im Abwasser reduziert. Dementsprechend zeigte das Modell von Mueller et al. (1995), dass in einer ARA 46% des D4 an den Klärschlamm adsorbiert, wobei die Adsorption zu über 90% an den Primärschlamm erfolgt und sich des weiteren 36% des D4 in die Atmosphäre verflüchtigt.

Während die Anteile, die an Klärschlamm adsorbieren mit 42.9% für D4 und 48.8% für D5 im selben Bereich liegen wie der von Mueller et al. (1995) ermittelte Wert, sagt eine Modellierung von Parker et al. (1999) eine intensivere Verflüchtigung dieser Verbindungen voraus (53.7% für D4 und 47.7% für D5). Die stärkere Adsorption an den Klärschlamm von D5 könnte auf den höheren log K_{OW} -Wert (vgl. Tabelle 1) zurückzuführen sein. In Abbildung 4 wurde die Verteilung von D4 und D5 während des Abwasserreinigungsprozesses zusammengefasst.

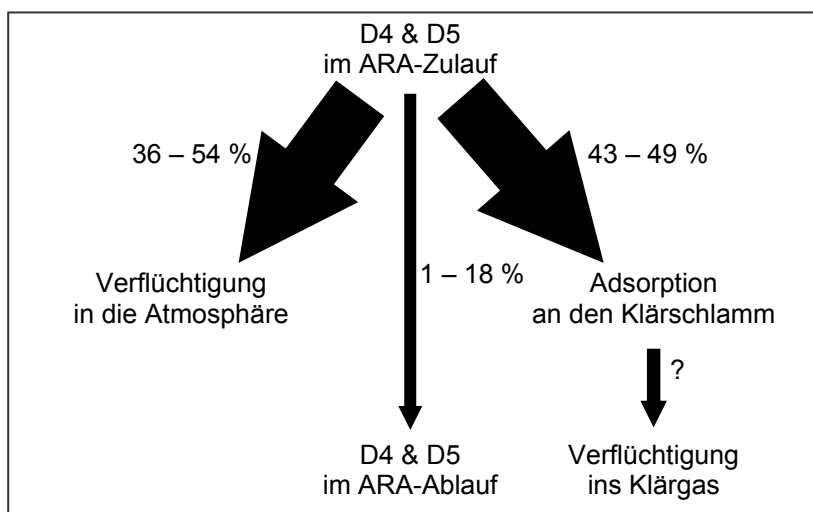


Abbildung 4: Verteilung von D4 und D5 während des Abwasserreinigungsprozesses gemäss Studien von Martin et al. (1996), Mueller et al. (1995) und Parker et al. (1999).

Parker et al. (1999) versuchten auch anhand von Klärschlamm- und Luftmessungen in einer Pilotanlage, die Anteile der Siloxane D4 und D5, die durch Adsorption an Klärschlamm und durch Verflüchtigung in die Atmosphäre aus dem Abwasser entfernt werden, zu quantifizieren. Die erhaltenen Massenbilanzen waren jedoch sehr tief und die Resultate daher nur bedingt aussagekräftig.

Anhand der Modellierung und der gemessenen Zulaufkonzentrationen wurde von Mueller et al. (1995) eine durchschnittliche Konzentration von ca. 17 mg D4 pro kg Klärschlamm (Trockengewicht) berechnet. Martin et al. (1996) bestimmten die Konzentrationen an D3, D4, D5 und D6 im Klärschlamm. Sie stellten fest, dass im Primärschlamm (1.2% TS-Gehalt) mit total 290 µg/L deutlich mehr zyklische VMS enthalten sind als im Sekundärschlamm (0.59% TS-Gehalt), wo nur noch 66.7 µg/L gemessen wurde. Dies deutet auf eine Verflüchtigung der zyklischen VMS in die Atmosphäre im Verlaufe der biologischen Reinigung des Abwassers hin. Eine Bestätigung dafür gab Schröder (1997), der die Luft auf ARAs im Bereich der Belebungsbecken beprobt hat und Konzentrationen an zyklischen VMS bis zu 200 µg/m³ messen konnte.

Klingel et al. (2002) führten Versuche zur Ausgasung der linearen VMS-Verbindung L2 aus Klärschlamm durch. Bei höheren Temperaturen konnte erwartungsgemäss eine gesteigerte Verflüchtigung festgestellt werden. Damit kann auch erklärt werden, wieso sich nicht alle Siloxane schon während der biologischen Abwasserreinigung

aus dem Abwasser in die Atmosphäre verflüchtigen, sondern zum Teil erst bei den erhöhten Temperaturen während der Klärschlammfäulung in die Gasphase übergehen.

2.4.4 Abbau

In Laborexperimenten konnte von Grümping (1999) gezeigt werden, dass VMS im Klärschlamm teilweise mikrobiell abgebaut werden. Die höchste Abbauproduktaktivität wurde jedoch erst nach etwa 100 Tagen gemessen und entsprach einem Abbau von D4 zu Dimethylsilandiol (DMSD) von nur ca. 3% der Ausgangskonzentration. Bei den üblichen Aufenthaltszeiten des Klärschlammes in den Fäultürmen (20 - 30 Tage) kann somit davon ausgegangen werden, dass der Abbau von VMS während der Klärschlammfäulung vernachlässigbar gering ist.

Oft wird fälschlicherweise behauptet, dass VMS Abbauprodukte von Polydimethylsiloxanen (PDMS) sind und erst während der Klärschlammfäulung entstehen. Ein beträchtlicher Anteil der hergestellten PDMS gelangen nämlich ebenfalls mit dem Abwasser in ARAs und adsorbieren dort zu 97% an den Klärschlamm (Chandra 1997). Es ist jedoch davon auszugehen, dass diese Verbindungen während der Klärschlammfäulung weder durch anaerobe noch durch mikrobielle Prozesse abgebaut bzw. umgewandelt werden (Chandra 1997, Grümping 1999). Aufgrund ihrer geringeren Flüchtigkeit gehen sie auch nicht in die Gasphase über wie VMS, sondern verbleiben unverändert im Klärschlamm.

2.5 Mensch & Tier

Erst vor kurzem wurde eine Studie zur Absorption der flüchtigen Methylsiloxane D4 und D5 über die menschliche Haut durchgeführt (Reddy et al. 2007). Bei Testpersonen wurde reines D4 bzw. D5 auf die Haut in den Achselhöhlen aufgetragen und danach in definierten Zeitabständen die D4- bzw. D5-Konzentration in der ausgeatmeten Luft und im Blut gemessen. Bei Männern wurde 0.12% und bei Frauen 0.30% der aufgetragenen Dosis an D4 vom systemischen Blutkreislauf absorbiert, während es bei D5 nur ungefähr 0.05% der aufgetragenen Dosis war. Eine Modellierung zeigte, dass bei Frauen innerhalb von 24h 83% der absorbierten Dosis an D4 mit der ausgeatmeten Luft wieder ausgeschieden wird, während bei Männern der ausgeschiedene Anteil mit 88% leicht höher liegt. Während derselben Zeit werden rund 10% des D4 im Körper metabolisiert. Vom absorbierten D5 werden während den ersten 24h nach der Exposition über 90% wieder ausgeatmet und ein relativ geringer Anteil von 1.5% metabolisiert. Wenn davon ausgegangen wird, dass keine weiteren Eliminationsrouten bestehen, bedeutet dies, dass 24h nach der Auftragung von reinem D4 und D5 nur noch weniger als 1% im Körper absorbiert vorliegt, ausser bei Frauen ist der absorbierte Anteil an D4 mit 2.1% noch etwas höher. Die Studie von Reddy et al. (2007) zeigte somit, dass die wichtigste Eliminationsroute von D4 und D5 im menschlichen Körper die Ausatmung ist.

Eine Studie mit Ratten zeigte, dass D4 bei intravenöser Verabreichung vorwiegend (zu 75 - 85%) zu Methylsilantriol und Dimethylsilandiol (DMSD) abgebaut wird. Neben diesen beiden Verbindungen konnten im Urin der Ratten noch fünf weitere Metaboliten von D4, mit jeweils 2 - 3 Si-Atomen und 2 - 4 OH-Substituenten an unterschiedlichen Stellen identifiziert werden. Das verabreichte D4 konnte im Urin nicht mehr nachgewiesen werden (Varapath et al. 1999).

Für Frauen in den USA wurde die Expositionsrate gegenüber Organosiloxanen (D4 bis D7 und L4 bis L14) aus Körperpflegeprodukten auf 307 mg pro Tag geschätzt (Hori und Kannan 2008).

3 ÖKOTOXIKOLOGIE

Für eine umfassende Risikoabschätzung ist neben der Verteilung der Siloxane in der Umwelt auch eine Beurteilung der ökotoxikologischen Auswirkungen wichtig. Diese werden in der Regel unter kontrollierten Bedingungen im Labor an einzelnen Organismen untersucht. Um die Relevanz der dabei ermittelten Kennwerte für ein ganzes Ökosystem einschätzen zu können, müssen diese extrapoliert und mit Messwerten aus der Umwelt verglichen werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse verschiedener klassischer Testverfahren zur aquatischen Toxizität präsentiert, sowie neuere Studien vorgestellt, deren Fokus verstärkt auf die Untersuchung von spezifischen Wirkmechanismen der Siloxanverbindungen und Auswirkungen auf die Fortpflanzung von Organismen ausgerichtet ist.

3.1 Aquatische Toxizität

Sousa et al. (1995) führten verschiedene Versuche zur ökotoxikologischen Wirkung von D4 auf aquatische Organismen durch. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von D4, vor allem die geringe Wasserlöslichkeit und der hohe Dampfdruck, erforderten dabei ein spezielles, geschlossenes Testsystem, welches über keine Gasräume verfügte. Trotzdem gelang es nicht, die theoretische Wasserlöslichkeit von 74 µg/L zu erreichen. Die maximal gelösten Konzentrationen an D4, die in dem geschlossenen Testsystem konstant gehalten werden konnten (*functional water solubility*), lagen für die verschiedenen Versuche zwischen 14 und 30 µg/L in Süßwasser.

In Tabelle 2 sind die wichtigsten Kennwerte zur aquatischen Toxizität von D4 ersichtlich. Für Regenbogenforellen wurde bei einer Testdauer von 14 Tagen ein LC₅₀ von 10 µg/L und ein NOEC ≤ 4.4 µg/L erhalten. Die beobachteten Symptome weisen auf einen basistoxischen Wirkmechanismus hin. Bei einem chronischen Test über 21 Tage zeigte sich, dass der LOEC für Daphnien bei 15 µg/L liegt. In einem Early Life Stage Test für Regenbogenforellen konnten bei der höchsten getesteten Konzentration von 4.4 µg/L keine toxischen Effekte beobachtet werden (Sousa et al. 1995).

Tabelle 2: LC₅₀, LOEC, NOEC von D4 für Regenbogenforellen (*Oncorhynchus mykiss*) und Daphnien (*Daphnia magna*) gemäss Sousa et al. (1995). Für Daphnien konnte aufgrund der geringen *functional water solubility* kein LC₅₀ ermittelt werden.

Organismus	Testdauer	Endpunkte	LC ₅₀	LOEC	NOEC
Regenbogenforelle	14 d	Tod, Unbeweglichkeit	10 µg/L	6.9 µg/L	4.4 µg/L
Daphnie	21 d	Tod, Reproduktion		15 µg/L	4.4 µg/L

An Dickkopfritzen wurde die Biokonzentration von D4 untersucht (Fackler et al. 1995). Dabei war das Testsystem wie bei Sousa et al. (1995) so ausgelegt, dass es über keine Gasräume verfügte, sodass die Möglichkeit der Verflüchtigung von D4 aus dem Wasser praktisch nicht gegeben war. Die Dickkopfritzen wurden 28 Tage lang durchschnittlichen D4-Konzentrationen von 0.26 bzw. 0.17 µg/L ausgesetzt. Bereits nach sieben Tagen veränderte sich die Konzentration im Gewebe der Dickkopfritzen nicht mehr, das Fließgleichgewicht war somit erreicht. Indem die durchschnittliche Konzentration im Gewebe der Dickkopfritzen von Tag 7 bis 28 durch die durchschnittliche Konzentration im Wasser während derselben Zeit geteilt wurde, konnte ein Wert von 12'400 als Biokonzentrationsfaktor (BCF) berechnet werden. Nach 14 Tagen in sauberem Wasser war noch 45% des akkumulierten D4 im Gewebe der Fische enthalten. Fackler et al. (1995) stellten ausserdem fest, dass D4 von den Dickkopfritzen nicht metabolisiert wurde. Der ermittelte BCF von 12'400 liegt um einen Faktor 3 höher als die Vorhersage mithilfe des log K_{OW} von 5.1 und der quantitativen Struktur-Aktivitätsbeziehung (aus Escher 2008):

$$\log BCF = a \cdot \log K_{ow} + b \text{ (mit } a = 0.85 \text{ und } b = -0.7 \text{ für Fische) ,}$$

die einen BCF von 4'315 ergibt.

Von Kent et al. (1994) wurde eine Risikobeurteilung der Ökotoxizität von D4 in aquatischen Sedimenten vorgenommen (vgl. Tabelle 3). Sie führten 14-tägige Experimente mit Zuckmückenlarven durch, wobei die überwiegende Exposition einerseits durch das Wasser und andererseits durch das Sediment erfolgte. Bei der höchsten getesteten D4-Konzentration im Wasser von 15 µg/L konnte kein Effekt auf das Überleben und das Wachstum der Larven festgestellt werden. Bei den Sedimenten wurde zwischen tiefem, mittlerem und hohem organischen Kohlenstoffgehalt (C_{org}) unterschieden. In Sediment mit tiefem C_{org} -Gehalt liegt der LOEC aufgrund des reduzierten Gewichts der Larven bei 130 mg/kg, der höchsten getesteten D4-Konzentration. Es konnte kein signifikanter Einfluss auf das Überleben festgestellt werden. Bei mittlerem C_{org} -Gehalt ist die Toxizität geringer, bei 120 mg/kg konnten keine signifikanten Effekte gemessen werden. Die Autoren konnten aufgrund der höheren getesteten Konzentrationen den LC_{50} bestimmen, der bei 170 mg/kg liegt. Verfügt das Sediment über einen hohen Anteil an C_{org} liegt der LOEC bei 170 mg/kg, da die Überlebensrate signifikant kleiner ist als in der Kontrollgruppe (Kent et al. 1995).

Tabelle 3: : LC_{50} , LOEC, NOEC von D4 für Zuckmückenlarven (*Chironomus tentans*) gemäss Kent et al. (1994). Für die Exposition durch das Wasser konnte aufgrund der geringen *functional water solubility* kein LOEC und LC_{50} ermittelt werden.

Organismus	Test-dauer	Exposition	LC_{50}	LOEC	NOEC
Zuckmückenlarven	14 d	Wasser			15 µg/L
Zuckmückenlarven	14 d	Sediment tiefer Gehalt an C_{org}	>130 mg/kg	130 mg/kg	65 mg/kg
Zuckmückenlarven	14 d	Sediment mittlerer Gehalt an C_{org}	170 mg/kg	250 mg/kg	120 mg/kg
Zuckmückenlarven	14 d	Sediment hoher Gehalt an C_{org}	>170 mg/kg	170 mg/kg	54 mg/kg

3.2 Wirkungsmechanismen & Reproduktionstoxizität

Verschiedene Studien haben die östrogene Wirkung von D4 und anderen VMS untersucht. McKim et al. (2001a) konnten, basierend auf dem Gewicht der Gebärmutter und der Höhe der Epithelzellen, eine schwache östrogene und antiöstrogene Aktivität in Ratten nachweisen, denen D4 oral verabreicht wurde. Die östrogene Wirkung war jedoch zwischen 0.6 und 3.8 Millionen Mal weniger potent ist als diejenige von Ethinylestradiol. Für das ebenfalls getestete L2 konnte keine östrogene Aktivität festgestellt werden.

Von He et al. (2003) wurde die Wirkungsweise von D4 und anderen VMS in Mäusen genauer untersucht. Sie konnten zeigen, dass die von D4 hervorgerufenen östrogenen Effekte in der Gebärmutter über den Östrogenrezeptor $ER\alpha$ vermittelt werden. Eine oral verabreichte D4-Dosis von 250 mg/kg reichte aus, um das Gewicht der Gebärmutter signifikant zu erhöhen. Hingegen konnte für L4, D3 und D5 bei Dosen von jeweils 1000 mg/kg keine Gewichtszunahme der Gebärmutter festgestellt werden.

Des Weiteren wurde auch von Quinn et al. (2007) aufgezeigt, dass D4 in vitro eine geringe Affinität für den Östrogenrezeptor $ER\alpha$ aufweist. In einer Studie mit Ratten, die einer D4-Konzentration von 700 ppm ausgesetzt waren, konnten sie in vivo eben-

falls eine schwache östrogene Antwort, die eine Vergrößerung der Gebärmutter hervorruft, nachweisen. Für D5 zeigte sowohl der in vitro-, als auch der in vivo-Test keine Anzeichen für eine östrogene Wirkungsweise.

Unter anderem um die Auswirkung der östrogenen Effekte auf die Fortpflanzungsfähigkeit zu untersuchen, wurden verschiedene Reproduktionsstudien durchgeführt. In einer 2-Generationen-Reproduktionsstudie mit Ratten wurde bei männlichen Tieren, die einer D4-Konzentration von 700 ppm ausgesetzt waren, kein Effekt festgestellt. Die weiblichen Ratten jedoch zeigten bei 700 und bei 500 ppm eine signifikant geringere Fortpflanzungsfähigkeit und reduzierte Wurfgrößen (Siddiqui et al. 2007).

Auch von Meeks et al. (2007) wurde die Reproduktionstoxizität von D4 in weiblichen Ratten untersucht. Die Tiere wurden dabei während verschiedenen Stadien des Reproduktionszyklus einer D4-Konzentration von 700 ppm ausgesetzt. Dies zeigte, dass die Exposition nur in einem begrenzten Zeitfenster, während der Ovulation (Eisprung) und der Befruchtung, Effekte auf die Fortpflanzungsfähigkeit der Tiere hatte. Die Resultate deuten jedoch nicht auf eine östrogene, sondern auf eine phenobarbitale Wirkungsweise von D4 hin.

Bereits in früheren Studien mit Ratten wurde D4 als Phenobarbital-ähnlich beschrieben, da eine Vergrößerung der Leber festzustellen war (McKim et al. 1998 und 2001b). Des Weiteren wird von Meeks et al. (2007) bemerkt, dass diese Wirkungsweise im Menschen, wenn überhaupt, nur eine geringe Relevanz besitzen dürfte.

Greve et al. (2008) sehen die kritischen Auswirkungen von VMS hauptsächlich bei Effekten auf die Leber (verursacht von D3, D4, D5 und L2), die Lunge (D4, D5 und L2) und die Reproduktionstoxizität (D3 und D4).

TEIL II: SILOXANE IM KLÄRGAS

4 ANALYTIK

Da es keine internationale Norm für die Messung der Siloxankonzentration in Gasen gibt, kommen in der Praxis sehr unterschiedliche Methoden zum Einsatz. Der hauptsächlichste Unterschied der angewandten Methoden liegt in der Art der Probenahme des Gases. Dabei können grundsätzlich drei Verfahren unterschieden werden:

- Absorption der Siloxane aus der Gasphase in einer Flüssigkeit (Absorbens)
- Adsorption der Siloxane aus der Gasphase an einem Feststoff (Adsorbens)
- Entnahme einer Gasprobe in ein Gassammelgefäß.

Für die analytische Bestimmung der Siloxane im Labor kommt hauptsächlich die Methode der Gaschromatographie mit anschließender Massenspektrometrie (GC-MS) zum Einsatz. Abhängig von der Probenahmemethode kommen geringfügig unterschiedliche Kalibrationsverfahren zum Einsatz.

Da ein beträchtlicher Unterschied zwischen den in der wissenschaftlichen Literatur beschriebenen und den in der Praxis angewandten Methoden zur Messung der Siloxankonzentration in Klär- und Deponiegas besteht, werden diese im Folgenden in getrennten Kapiteln beschrieben.

4.1 Probenahmemethoden

Die wichtigsten, in der Literatur beschriebenen Probenahmemethoden, werden den drei grundsätzlichen Verfahren Absorption, Adsorption und Gassammelgefäß zugeordnet. Anschließend wird kurz auf die wesentlichen Unterschiede zwischen den Probenahmemethoden hingewiesen und veröffentlichte Resultate einer Vergleichsmessung präsentiert.

4.1.1 Absorption

In den USA wendet das Labor Air Toxics Ltd. die Probenahmemethode Absorption in Methanol an und hat diese in verschiedenen Veröffentlichungen beschrieben (Air Toxics Ltd. 2002, Graening 2003) bzw. mit anderen Probenahmemethoden verglichen (Saeed et al. 2002, Hayes et al. 2003).



Abbildung 5: Gaswaschflasche

Bei der sogenannten ATL Method @71 wird das Gas durch zwei Gaswaschflaschen (vgl. Abbildung 5) mit je 6 mL Methanol geleitet. Die beiden Gaswaschflaschen werden während der Probenahme in einem Eisbad gekühlt. Mit inerten Schläuchen (Tygon) wird die Gasleitung mit der ersten Gaswaschflasche und diese mit der zweiten Gaswaschflasche verbunden. Falls die Gasleitung nicht unter Druck steht, kann das Gas mit einer Pumpe durch die Gaswaschflaschen gezogen werden. Mithilfe eines Rotameters (*with built-in needle valve*) kann die Durchflussrate des Gases gemessen und angepasst werden. Grundsätzlich sind Durchflussraten von 100 bis 1'000 mL/min möglich, solange es nicht zu einem signifikanten Verlust an Methanol kommt. Von Air Toxics Ltd. wird eine Durchflussrate von 112 mL/min für eine Zeitdauer von 3 h empfohlen, sodass ein Gasvolumen von ca. 20 L beprobt wird. Am Ende der Probenahme werden die Glasflaschen mit der Methanollösung mit Teflondeckeln

verschlossen und bis zur Analyse bei $4 \pm 2^\circ\text{C}$ aufbewahrt (Graening 2003).

Diese Methode ermöglicht die Bestimmung der Siloxane L2, L3, D4, D5 und D6 bis zu einer Nachweisgrenze von 0.3 mg/m^3 (Graening 2003). Die Verbindung D3 scheint in Methanol nicht stabil zu sein und kann deshalb mit dieser Methode nicht nachgewiesen werden (Saeed et al. 2002).

Auch von der Firma Applied Filter Technologies wird die Probenahmemethode Adsorption angewendet. Neben Methanol kommt dabei auch Hexan zum Einsatz, was auch von Hagmann (1999) als geeignetes Lösungsmittel für die Adsorptionsmethode genannt wird. Die Firma Applied Filter Technologies hat für die Probenahme das SIL 1 Field Test Kit entwickelt, welches den ARA- oder Deponiebetreibern zugeschickt wird. Üblicherweise werden zwei Gaswaschflaschen mit je 15 mL Lösungsmittel verwendet, ansonsten funktioniert die Probenahme etwa gleich wie bei der Methode von Air Toxics Ltd. Die Gaswaschflaschen werden anschliessend an die Probenahme in einen speziellen Behälter, der zur Kühlung der Proben gefrorene *Gel-Packs* enthält, gepackt und über Nacht ins Labor gesendet (Tower 2003a).

Auch mit dieser Methode kann die Verbindung D3 nicht analysiert werden. Tower (2003a) schliesst nicht aus, dass aus D3 schwerere Verbindungen wie D4 und/oder D5 entstehen könnten.

4.1.2 Adsorption

Von Huppmann et al. (1996) wurde die Adsorption der zyklischen Siloxane D3, D4, D5 und D6 auf verschiedenen Adsorbens getestet. Als die beste Methode erwies sich die Adsorption auf XAD-2-Harz mit anschliessender Hexan-Desorption, wobei die Desorption durch 10 min Ultraschall unterstützt wird. Obwohl auch die Adsorption auf Aktivkohle nahezu quantitativ erfolgt, weist diese Methode mit anschliessender Hexan-Desorption unter Ultraschall geringere Wiederfindungsraten auf (Huppmann et al. 1996, Schröder 1997). Niemann (1997, zitiert in Hayes et al. 2003) berichtet jedoch für die Adsorption auf Aktivkohle und anschliessender Desorption mit Methylisobutylketon (MIBK) eine ausreichende Wiederfindung. Auch Wheless und Gary (2002, zitiert in Hayes et al. 2003) erreichten mit der Adsorption auf Aktivkohle eine akzeptierbare Wiederfindung für D4, gleichzeitig jedoch fehlerhaft hohe Werte für D3.

4.1.3 Gassammelgefäss

Schweigkofler und Niessner (2001) führten Versuche zur Probenahme von Klär- bzw. Deponiegas in evakuierten 15 L Edelstahlkanistern (Tekmar) mit elektropolierter Oberfläche durch. Für das Auffüllen des Kanisters wurden möglichst kurze Schläuche (Tygon) verwendet. Im Labor wurde dem Kanister mit einer Vakuumpumpe ein definiertes Gasvolumen (50 -200 mL) entnommen und die Analyten an einer Kältefalle bei -85°C angereichert. Bei einem Helium-Fluss von 2 mL/min und mittels Aufheizung auf 300°C wurden die Analyten anschliessend von der Kältefalle desorbiert und zum GC transferiert.

Bei Messungen mit Testgasen wurden Adsorptionseffekte der Siloxane D5, D6 und L5 beobachtet. Während die Wiederfindung für die Siloxane L2, L3, L4, D3 und D4 bei mehr als 90% lag, konnte D5 nur zu 83 - 90%, L5 zu 65 - 75% und D6 zu weniger als 10% wieder gefunden werden (Schweigkofler 2000, Schweigkofler und Niessner 2001). Schweigkofler (2000) untersuchte auch die Lagerfähigkeit von Klärgasproben in Kanistern. Nach zehn Tagen lag die Wiederfindung der Verbindungen L2, D3, D4 und D5 bei 91 - 106%.

Diese Probenahmemethode macht einerseits die mehrfache Analyse einer Probe möglich und andererseits können die Kanister nach mehrmaliger Evakuierung und Reinigung mit trockenem Stickstoff erneut für Probennahmen verwendet werden (Schweigkofler 2000).

Die Probenahme in einem gereinigten und evakuierten 6 oder 1 L Summa-Metallkanister wird auch von Wheless und Pierce (2004), Hayes et al. (2003) und Saeed et al. (2002) beschrieben. Um Ablagerungen auf dem Ventil und das Eintreten von Feststoffen in den Kanister zu vermeiden, wird für das Auffüllen des Kanisters die Verwendung eines Partikelfilters empfohlen (Saeed et al. 2002).

Eine Beschreibung der Probenahme von Klärgas mit Gasbeuteln (Tedlar Bags) und anschließender Analytik der Siloxanverbindungen konnte in der Literatur nicht gefunden werden.

4.1.4 Unterschiede zwischen den Probenahmemethoden

Ein offensichtlicher Unterschied zwischen den Probenahmemethoden liegt neben den verschiedenen Verfahren in der Zeitdauer, während der eine Probe genommen wird. Für die Adsorptionmethoden und die Gassammelgefässe dauert dies wenige Sekunden bis maximal einige Minuten, bei der Absorptionsmethode jedoch ungefähr drei Stunden. Wird davon ausgegangen, dass die Gasspeicher, von denen die beprobten Gasleitungen gespiesen werden, genügend gross und homogen durchmischt sind, sodass die Gasproduktion diese nicht innerhalb von drei Stunden zu einem grossen Teil zu ersetzen vermag, sollte sich die Zusammensetzung des Gases in dieser Zeit nicht wesentlich verändern. Die Dauer einer Probenahmemethode dürfte deshalb keinen Einfluss auf das Resultat haben.

Voraussetzung für die quantitative Bestimmung der Siloxankonzentration im Gas bei der Ab- und Adsorptionsmethode ist eine möglichst vollständige Sorption der gasförmigen Siloxane im Adsorbens bzw. am Adsorbens. Ein hoher Wasser- bzw. Feuchtigkeitsgehalt des Klärgases kann die Adsorption an einem Feststoff evt. beeinträchtigen. Beim Adsorptionsverfahren ist zudem eine vollständige Desorbierbarkeit der Siloxane vom Adsorbens entscheidend, um die Siloxane quantitativ nachweisen zu können.

Im Unterschied zur Ab- und Adsorption enthält die Probe bei der Entnahme des Gases in ein Gassammelgefäss noch die gesamte Gasmatrix. Von Schweigkofler (2000) wird bemerkt, dass die Lagerfähigkeit der Gasproben in den Sammelgefässen von Adsorptions- und Kondensationseffekten an den Gefässwänden sowie durch die chemische Reaktivität und Instabilität bestimmter Komponenten der Gasmatrix beeinflusst werden kann. Wie von Saeed et al. (2002) gezeigt wurde, ist die Stabilität der zu analysierenden Substanzen jedoch auch in Lösungsmitteln nicht unbedingt gegeben. Ausserdem kann es auch bei Ab- und Adsorptionsmethoden zu Sorptions- und/oder Kondensationseffekten an den Probenahmegeräten kommen.

Im Jahr 2003 wurden in Kalifornien Vergleichsmessungen zwischen der Probenahmemethode mit Kanistern und der Absorption in Methanol durchgeführt (Hayes et al. 2003). Dabei wurden während ca. 6 h zwei Proben mit der Absorptionsmethode genommen und von Air Toxics Ltd. auf Siloxane analysiert. Anschliessend wurden innerhalb von weniger als 15 min vier Klärgasproben in Kanister abgefüllt, wovon drei vom LA County Sanitation District laboratory mit GC-MS und eine von Analytical Services, Inc. mit GC/AED analysiert wurden.

Die Resultate der Absorptionsmethode für D4 und D5 waren 2.5 - 6 mal höher als die Resultate der mit GC-MS analysierten Gasproben in den Kanistern. Auch das 'Total Silicon'-Resultat der mit GC/AED analysierten Kanisterprobe unterstützt die Beobachtung, dass mit der Absorptionsmethode relativ zur Kanister-Methode eine höhere Wiederfindung erzielt werden kann. Als mögliche Gründe für die schlechtere Wiederfindung nennen Hayes et al. (2003) Interaktionen der Siloxane mit der Kanisteroberfläche oder Reaktionen mit der Gasmatrix. Auch der unterschiedliche Zeitpunkt der Probenahme und somit eine mögliche Veränderung der Zusammensetzung der Inhaltsstoffe des Klärgases wird von den Autoren als Grund für die tieferen Messwerte nicht ausgeschlossen.

4.2 Analytische Messmethoden

Für die analytische Bestimmung der Siloxanverbindungen im Labor hat sich die Gaschromatographie kombiniert mit der Massenspektrometrie (GC-MS) durchgesetzt. Mit einem Massenspektrometer ist es im Gegensatz zu einer Detektion mittels FID oder AED möglich, neben der Gesamtkonzentration an organischen Siliziumverbindungen auch die Konzentrationen der Einzelverbindungen zu bestimmen.

Je nachdem mit welcher Probenahmemethode das Gas beprobt wurde, werden die Kalibrationsstandards unterschiedlich angesetzt. Bei der Absorptionsmethode werden die Standards für die Kalibrierung in den als Absorbens verwendeten Lösungsmitteln entweder selbst hergestellt oder in konzentrierter Form gekauft und verdünnt. Für die Adsorptionsmethoden kann diesbezüglich keine generelle Aussage gemacht werden. Die Kalibrierstandards werden entweder im Desorptionsmittel oder in einem anderen Lösungsmittel angesetzt. Bei der Gasprobenahme in ein Gassammelgefäß wird für die analytische Bestimmung im Labor in der Regel ein Eichgas hergestellt. Schweigkofler und Niessner (1999) verwendeten jedoch Kalibrierstandards in Pentan.

Horii und Kannan (2008) weisen darauf hin, dass Teile des GC wie beispielsweise das *inlet septum* und die Trennsäule Silikone enthalten. Dies kann zu Verunreinigungen der analysierten Umweltprobe und somit zu Verfälschungen der Messresultate führen. Oft werden auch Polysiloxan-Trennsäulen verwendet, was sogenanntes ‚Säulenbluten‘ zur Folge haben kann. Darunter versteht man einen Anstieg der Grundlinie im Chromatogramm, der durch zyklische Siloxanverbindungen, die sich bei höheren Temperaturen von der Polysiloxan-Trennsäule lösen, verursacht wird.

4.3 Probenahme- & analytische Messmethoden in der Praxis

Verschiedene Labors in der Schweiz und in Deutschland bieten Siloxanmessungen von Klär- und Deponiegas an (siehe Anhang 2). Es werden dabei alle drei Verfahren, Absorption in einer Flüssigkeit, Adsorption an einem Feststoff und Entnahme einer gasförmigen Probe in ein Sammelgefäß, angewendet. Nach der Beschreibung der verschiedenen Probenahmemethoden werden die relevanten Unterschiede in einer Tabelle zusammengefasst.

4.3.1 Absorption

Von einem Labor wird die Absorption der Siloxane in Aceton angewendet. Ein/e Mitarbeiter/in des Labors führt die Probenahme vor Ort auf der ARA durch. Dabei wird das Klärgas während 40 - 50 min durch zwei Gaswaschflaschen mit je 20 - 23 g Aceton geleitet. Mit einem Trommelgaszähler wird das beprobte Gasvolumen im Anschluss an die Gaswaschflaschen gemessen. Das Volumen der Gasprobe beträgt insgesamt ca. 20 L, was einer Gas-Flussrate von ca. 500 mL/min entspricht.

Vor der Probennahme wird während ca. 10 min ein Probelauf durchgeführt, um die Gaswaschflaschen und Schläuche mit Klärgas zu konditionieren². Danach wird dieselbe Probenahmeapparatur für die richtige Probennahme verwendet, nur das Aceton wird ausgewechselt. Es wird darauf geachtet, dass für die Verbindung vom Gasrohr zu den Gaswaschflaschen keine Silikonschläuche, sondern möglichst kurze Teflon- oder Polyethylenschläuche verwendet werden. Die Gaswaschflaschen mit dem Aceton werden vor und nach der Probennahme gewogen. Die Differenz entspricht dem bei der Probennahme verdampften Aceton und wird in das entsprechende Gasvolumen umgerechnet. Dieses Volumen des verdampften Acetons wird vom total registrierten Gasvolumen abgezogen. Bei relativ hohen Temperaturen (> 30°C) werden die Gaswaschflaschen mit kaltem Wasser gekühlt. An einer Messstelle werden immer zwei oder drei Proben hintereinander genommen und analysiert.

² Im Falle einer möglichen Adsorption der Siloxane an der Probenahmeapparatur werden die Oberflächen der Gaswaschflaschen und der Schläuche während des Probelaufs gesättigt.

Im Labor wird mit GC-MS die Konzentration an Trimethylsilanol, L2, L3, L4, D3, D4, D5 und D6 im Aceton ermittelt. Es wird ein selbst hergestellter Kalibrierstandard in Aceton verwendet.

Früher verwendete das Labor für die gleiche Probenahmemethode das Lösungsmittel Hexan. Damit konnten jedoch nur Siloxane, nicht aber die Verbindung Trimethylsilanol, die vor allem in Deponiegas häufig vorhanden ist, absorbiert und quantitativ gemessen werden.

Ein anderes Labor wendet die Absorption der Siloxane in Methanol an. Auch bei dieser Methode führt ein/e Mitarbeiter/in des Labors die Probenahme vor Ort auf der ARA durch. Dabei wird das Klärgas während 3 h durch vier Gaswaschflaschen geleitet. In den ersten drei Gaswaschflaschen befinden sich je ca. 50 mL Methanol, die vierte Gaswaschflasche ist leer. Eine Gaspumpe (DESAGA) sorgt dafür, dass das Klärgas mit einer Flussrate von rund 1 L/min durch die Gaswaschflaschen strömt. Gleichzeitig misst die Gaspumpe auch die Temperatur des Gases und den Druck, und rechnet die beprobte Gasmenge damit direkt in Normliter um. Das Volumen der Gasprobe beträgt insgesamt zwischen 120 und 180 Normliter.

Die Methanolvolumina in den Gaswaschflaschen werden vor und nach der Probenahme mit einem Messzylinder abgemessen. Das bei der Probenahme verdampfte Methanol bzw. das entsprechende Gasvolumen wird jedoch nicht vom total registrierten Gasvolumen abgezogen. Die Gaswaschflaschen werden während der Probenahme mit kaltem Wasser oder evt. mit Trockeneis gekühlt.

An einer Messstelle wird jeweils eine Probe genommen, wobei die Messung wenn möglich nach ca. zwei Wochen nochmals wiederholt wird.

Im Labor wird mit GC-MS die Konzentration an L2, L3, L4, D4 und D5 im Methanol ermittelt. Für die Kalibrierstandards werden die bei einem Standard-Hersteller gekauften Stammlösungen der Einzelsubstanzen verdünnt.

4.3.2 Adsorption

Bis Mitte 2008 wendete ein Labor die Adsorption der Siloxane auf Tenax an. Dazu wurden selbst bepackte Adsorberröhrchen mit 500 - 700 mg Tenax verwendet. Tenax ist ein poröses Polymer mit einer Oberfläche von ca. 600 m²/g, welches starke adsorptive Eigenschaften für flüchtige organische Substanzen aufweist. Die Probenahme wurde von ARA-Personal durchgeführt. Mithilfe einer gasdichten Spritze wurden 20 mL des Klärgases durch das Tenax-Adsorberröhrchen gezogen, welches anschliessend sofort beidseitig mit Kappen verschlossen werden musste. So konnte das Röhrchen zur Analyse an das Labor gesendet werden. Im Labor wurden die Siloxane thermisch vom Tenax desorbiert. Eine mehrmalige Verwendung der Tenax-Adsorberröhrchen war möglich, wenn die Röhrchen vor dem erneuten Gebrauch mit Lösungsmittel gereinigt, ausgeheizt und das Tenax homogenisiert wurde. Wegen dieser relativ aufwendigen Reinigung wurde diese Methode jedoch aufgegeben.

Dasselbe Labor wendet seit Mitte 2008 die Adsorption der Siloxane auf Aktivkohle an. Die Aktivkohle-Adsorberröhrchen werden von der Firma SUPELCO produziert, enthalten 150 mg Aktivkohle und sind an beiden Enden zugeschmolzen. Die Probenahme wird wie bei der vorherigen Methode von ARA-Personal durchgeführt. Unmittelbar vor der Probenahme müssen beide Enden des Aktivkohle-Adsorberröhrchens angeritzt und abgebrochen werden. Dann wird wie bei den Tenax-Adsorberröhrchen 20 mL des Klärgases mithilfe einer gasdichten Spritze durch die Röhrchen gezogen. Das Röhrchen wird anschliessend sofort mit zwei Kappen verschlossen und an das Labor zur Analyse gesendet. Die Aktivkohle-Adsorberröhrchen können nur einmal verwendet werden.

Im Labor werden die Siloxane mit Kohlenstoffdisulfid (CS₂) von der Aktivkohle desorbiert und anschliessend die Konzentration an L2, L3, L4, D3, D4 und D5 mit GC-MS

gemessen. Es wird ein selbst hergestellter Kalibrierstandard in Aceton verwendet, der neben den Siloxanverbindungen auch Benzen, Ethylbenzen, Toluol, Xylol und m-Xylol enthält. Fluorbenzen dient als interner Standard.

4.3.3 Gassammelbehälter

Die Probenahme in Gasbeutel wird von zwei Labors angewendet. Das Klärgas wird vom ARA-Personal in 1 L oder 10 L Tedlar-Gasbeutel (vgl. Abbildung 6) gefüllt und zur Analyse an das Labor gesendet. Die Innenwand der Gasbeutel ist aus Polyvinyl Fluorid (PVF), das Ventil aus Polypropylen. Ein Teflonschlauch wird mit der Gasleitung verbunden und vor der Probennahme eine Zeit lang mit dem Klärgas gespült. Dann wird das Ventil des Beutels mit dem Teflonschlauch verbunden. Durch Aufdrehen des Gashahns und des Ventils am Gasbeutel strömt das Klärgas in den Gasbeutel. Das Auffüllen geht in der Regel sehr schnell (einige Sekunden, abhängig vom Gasdruck in der Gasleitung), wobei darauf geachtet werden muss, dass die Gasbeutel nicht prall gefüllt werden. Die gefüllten Gasbeutel sollten bis zur Analyse weder grösseren Temperatur- und Druckschwankungen, noch direkter Sonneneinstrahlung ausgesetzt werden. Die Gasbeutel werden nur einmal für die Probenahme verwendet.



Abbildung 6: 1 L Tedlar-Gasbeutel

Im Labor wird eine bestimmte Menge der gasförmigen Probe in einen GC-MS eingespritzt und die Konzentration an L2, L3, L4, D3, D4, D5 sowie Tetramethylsilan und Trimethylsilanol ermittelt. Für die Kalibrierung werden selbst hergestellte Eichgase in Tedlar-Gasbeuteln verwendet.

4.3.4 Vergleich

In Tabelle 4 sind die wichtigsten Vor- und Nachteile der verschiedenen Probenahmemethoden zusammengefasst.

Tabelle 4: Vor- und Nachteile der verschiedenen Probenahmemethoden.

Probenahmemethode	Vorteile	Nachteile
Absorption	Einfache analytische Bestimmung im Labor	Zeitaufwendige Probenahme Mitarbeiter des Labors muss Probenahme durchführen Relativ teuer
Adsorption	Relativ günstig Schnelle Probenahme	Zusätzliche Fehlerquelle durch Desorption Im Labor etwas aufwendiger als Absorptionsmethode
Gasbeutel	Einfache & schnelle Probenahme Relativ günstig	Aufwendigere und schwierigere analytische Bestimmung im Labor (Herstellung der Eichgase) als Ab- und Adsorptionsmethode

5 MESSKAMPAGNEN UND -VERGLEICHE

Seit Siloxane im Klärgas als Problem für die Klärgasnutzung erkannt wurden, liegt es im Interesse des AWEL, dass der Siloxangehalt von Klärgas zuverlässig und effizient bestimmt werden kann. Im Jahr 2004 hat das AWEL zum ersten Mal eine Messkampagne auf verschiedenen ARAs durchgeführt, um das Ausmass der Siloxanproblematik überhaupt einschätzen zu können. Danach folgten in den Jahren 2005 und 2007 zwei Messvergleiche, an denen mehrere Labors beteiligt waren. Da diese jedoch keine zufrieden stellenden Ergebnisse lieferten, sondern im Gegenteil sogar die vorhandene Unsicherheit jeweils noch vergrösserten, wurde 2008 im Rahmen dieses Berichtes ein kleiner Ringversuch³ durchgeführt, um die Messmethoden bezüglich Zuverlässigkeit zu prüfen. Mithilfe einer Messmethode, die als zuverlässig beurteilt wurde, wurden dann 2009 zwei Messreihen über knapp drei Wochen durchgeführt, um etwas über mögliche Schwankungen der Siloxankonzentration in Klärgas in Erfahrung zu bringen. Tabelle 5 gibt einen Überblick über diese verschiedenen Messkampagnen und -vergleiche und in den folgenden Kapiteln werden diese genauer erläutert.

Tabelle 5: Die vom AWEL durchgeführten Messkampagnen und -vergleiche bzgl. Siloxankonzentration in Klärgas.

Bezeichnung	Jahr	Anzahl beprobte ARAs	Anzahl teilnehmende Labors	Eingesetzte Probenahmemethoden
Messkampagne	2004	9	1	Absorption in Methanol
Messvergleich	2005	6	2	Absorption in Methanol Gasbeutel
Messvergleich	2007	4	4	Absorption in Aceton bzw. Methanol Gasbeutel Adsorption auf Tenax
Ringversuch	2008	3	4	Absorption in Aceton bzw. Methanol Gasbeutel
Messreihe	2009	2	1	Gasbeutel

5.1 Messkampagne 2004

Das AWEL gab im September und November 2004 erstmals Messungen des Siloxangehalts von Klärgas in Auftrag. Für die Probennahmen wurden dabei bewusst neun ARAs mit unterschiedlicher Abwasserzusammensetzung ausgewählt, um einen möglichen Einfluss des Einzugsgebietes bzw. des Industrie- und Gewerbeanteils im Abwasser feststellen zu können. Die Messungen wurden von dem Labor durchgeführt, welches die Probenahmemethode Absorption in Methanol anwendet und die Proben dementsprechend von einem Mitarbeiter dieses Labors genommen. Die Klärgase der ARAs Dietikon-Limmattal und Regensdorf-Wüeri wurden im September und im November beprobt, um einen Eindruck über mögliche Veränderungen des Siloxangehalts im Abstand von zwei Monaten zu erhalten.

Wie aus Tabelle 6 ersichtlich ist, lagen die Resultate der ersten Messkampagne zwischen 1 und 69 mg Siloxane/Nm³ CH₄. Die tiefste Siloxankonzentration wurde in der ARA des Lebensmittelproduzenten Gastro-Star gemessen und erscheint daher plausibel. Den höchsten Siloxangehalt wies das Klärgas der ARA Dietikon-Limmattal im

³ Eigentlich erfüllt der durchgeführte Ringversuch die Anforderungen an einen konventionellen Ringversuch (mind. 7 gültige Resultate) nicht, da nur vier Labors teilgenommen haben. Im Folgenden wird er der Einfachheit halber trotzdem als Ringversuch bezeichnet.

September auf. Im November wurde nur noch gut ein Drittel dieses Siloxangehalts gemessen. Die beiden Messresultate der ARA Regensdorf-Wüeri (vom September und vom November) wichen um den Faktor 10 voneinander ab. Dies warf die Frage auf, ob diese Unterschiede im Rahmen der vorkommenden Schwankungen des Siloxangehalts der Klärgase liegen oder ob sie auf Mängel im Messverfahren zurückzuführen sind.

Tabelle 6: Im Rahmen der Siloxan-Messkampagne 2004 beprobte Zürcher ARAs. Aufgeführt sind die Charakterisierungen des Industrie- & Gewerbeanteils und des Einzugsgebiet, die Ausbaugrösse (Einwohnerwerte, EW) und die Messresultate, angegeben als Summe an organischen Si-Verbindungen in mg pro Nm³ CH₄.

ARA	Industrie- & Gewerbeanteil	Einzugsgebiet	Ausbaugrösse (EW)	Summe org. Si-Verbindungen (mg/ Nm ³ CH ₄)	
				Sept. 04	Nov. 04
Dietikon-Limmattal	hoch	städtisch	100'000	69	26
Regensdorf-Wüeri	hoch	städtisch	28'400	2	21
Affoltern a. A.-Zwillikon	relevant	städtisch	25'000	34	
Adliswil-Sihltal	normal	städtisch	33'000	37	
Wetzikon-Flos	normal	städtisch	37'000		38
Wald	gering	ländlich	13'300		36
Bauma-Saland	gering	ländlich	6'000		14
Hausen a. A.	sehr gering	ländlich	4'500	24	
Dällikon-Gastro-Star	Lebensmittelproduzent	Lebensmittelproduzent	14'000		1

Zwischen ländlichen und städtischen Einzugsgebieten konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. So sind die Siloxangehalte der Klärgase der ländlichen ARA Wald, der städtischen ARAs Adliswil-Sihltal und Wetzikon-Flos und der städtischen ARA Affoltern a. A.-Zwillikon, deren Abwasser zudem einen relevanten Industrieanteil aufweist, praktisch identisch.

Aufgrund der Resultate dieser Messkampagne musste erkannt werden, dass eine Abschätzung der Siloxanbelastung des Klärgases mithilfe einer einfachen Charakterisierung des Einzugsgebietes der ARA nicht vorgenommen werden kann.

5.2 Messvergleich 2005

Nach der ersten Messkampagne beauftragte das AWEL im Juli und im September 2005 zwei Labors mit Messungen des Siloxangehalts von Klärgas. Die Labors wendeten zwei unterschiedliche Probenahmemethoden an: Die Absorption in Methanol und die Entnahme von Gasproben in Gasbeuteln. Die Absorption in Methanol wurde von einem Mitarbeiter des entsprechenden Labors durchgeführt und die Gasbeutel wurden von einem Mitarbeiter des AWEL gefüllt. Die Proben wurden jeweils unmittelbar nacheinander genommen.

In Tabelle 7 sind die Messresultate der beauftragten Labors, die im Bereich von 0 bis 64.3 mg Siloxane/Nm³ CH₄ lagen, aufgelistet. Bei fünf der acht Vergleichsmessungen unterschieden sich die Resultate der beiden Labors bzw. der beiden Probenahmemethoden um mindestens Faktor 2. Der grösste Unterschied betrug Faktor 11 (ARA Zürich-Werdhölzli / Rohgas und nach Kondensator). Bei drei der acht Vergleichsmessungen stimmten die Resultate zufrieden stellend gut überein (ARA Dürnten-Bubikon, ARA Kloten-Opfikon und ARA Zürich-Werdhölzli / nach Aktivkohlefilter).

Tabelle 7: Die im Rahmen des Siloxan-Messvergleichs 2005 beprobten ARAs mit den Messresultaten für die beiden Probenahmemethoden, angegeben als Summe an organischen Si-Verbindungen in mg pro Nm³ CH₄.

ARA / Messstelle	Summe org. Si-Verbindungen (mg/Nm ³ CH ₄)	
	Absorption in Methanol	Gasbeutel
Dürnten-Bubikon	18.9	25.5
Hinwil	17.0	64.3
Uster / Produktion	38.0	
Uster / Verbraucher	16.0	31.4
Dübendorf-Neugut	36.9	4.0
Kloten-Opfikon	55.7	54.6
Zürich-Werdhölzli / Rohgas	50.8	4.3
Zürich-Werdhölzli / nach Kondensator	48.2	4.2
Zürich-Werdhölzli / nach Aktivkohlefilter	1.7	0

Die Abweichungen zwischen den Messwerten der beiden Probenahmemethoden zeigten keinen Trend – dreimal lag der Messwert der Gasbeutelmethode höher während viermal der Messwert der Absorptionmethode höher lag. Die Resultate dieser Vergleichsmessungen liessen einzig die Schlussfolgerung zu, dass es mindestens bei einem oder bei beiden Labors zu beträchtlichen systematischen oder zufälligen Fehlern während des Probenahmeverfahrens kommen muss.

5.3 Messvergleich 2007

Im September 2007 führte das AWEL erneut einen Messvergleich durch. Es wurden insgesamt vier Labors mit Siloxanmessungen beauftragt. Von den Labors wurden die folgenden Probenahmemethoden angewendet: Die Absorption in Methanol, die Absorption in Aceton, die Entnahme von Gasproben in Gasbeutel und die Adsorption auf Tenax. Die Absorption in Aceton fand jeweils an einem anderen Tag statt als die übrigen Probenahmen, die unmittelbar nacheinander durchgeführt wurden. Die Proben der beiden Absorptionmethoden wurden von Mitarbeitern der Labors genommen, während die Gasbeutelprobe und die Adsorption auf Tenax von einem Mitarbeiter des AWEL durchgeführt wurde. Der Messwert der Probenahmemethode Adsorption auf Tenax für die ARA Andelfingen (nach AK-Filter) wurde für die Abbildung 7 nicht berücksichtigt⁴.

⁴ Das Labor gibt an, dass der gemessene Siloxangehalt aufgrund eines Fehlers bei der Probenahme möglicherweise zu hoch sei.

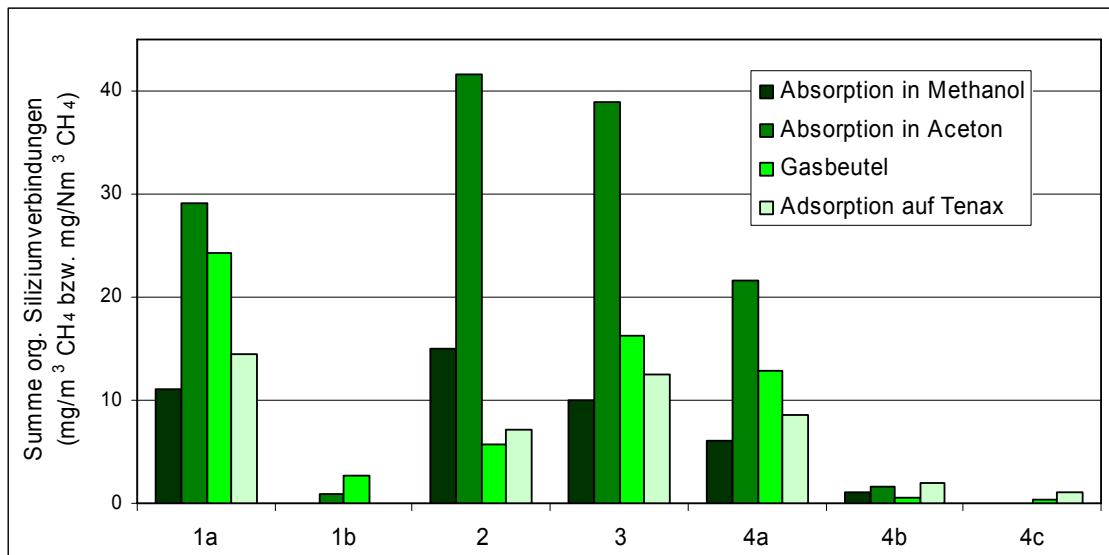


Abbildung 7: Resultate der Siloxanmessungen im Klärgas verschiedener ARAs im September 2007. Die Resultate der Probenahmemethoden Absorption in Methanol und Gasbeutel sind als Summe an org. Si-Verbindungen in $\text{mg}/\text{Nm}^3 \text{CH}_4$ angegeben, diejenigen der Probenahmemethoden Absorption in Aceton und Adsorption auf Tenax als Summe an org. Si-Verbindungen in $\text{mg}/\text{m}^3 \text{CH}_4$.

1a = ARA Andelfingen (vor Aktivkohlefilter), 1b = ARA Andelfingen (nach Aktivkohlefilter), 2 = ARA Bülach-Furt (vor Aktivkohlefilter), 3 = ARA Rorbach-Embrachertal (am BHKW), 4a = ARA Zürich-Werdhölzli (Rohgas), 4b = ARA Zürich-Werdhölzli (nach Arbeitsfilter), 4c = ARA Zürich-Werdhölzli (nach Polizeifilter)

Die Messresultate ergaben Siloxangehalte zwischen 0 und $41.5 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{CH}_4$ für die Probenahmemethoden Absorption in Aceton und Adsorption auf Tenax bzw. zwischen 0 und $24.3 \text{ mg}/\text{Nm}^3 \text{CH}_4$ für die Probenahmemethoden Absorption in Methanol und Gasbeutel. Bei ungefiltertem Klärgas (Messstellen 1a, 2, 3 und 4a) lagen die Messwerte der Probenahmemethode Absorption in Aceton am höchsten. Der grösste Unterschied ergab sich bei der ARA Bülach-Furt, wo das Resultat der Probenahmemethode Absorption in Aceton um den Faktor 7 höher war als das tiefste Resultat, das mit der Probenahmemethode Gasbeutel erhalten wurde. Die Messwerte der Aceton-Absorption fielen jeweils rund dreimal so hoch aus wie diejenigen der Methanol-Absorption. Die Messwerte für ungefiltertes Klärgas der Probenahmemethoden Absorption in Methanol, Gasbeutel und Adsorption auf Tenax unterscheiden sich um weniger als Faktor 3.

Es stellte sich somit einerseits die Frage, ob die Probenahmemethode Absorption in Aceton durch einen systematischen Fehler zu hohe Messwerte lieferte oder ob umgekehrt die übrigen Probenahmemethoden systematisch Werte unter dem effektiven Siloxangehalt ergaben. Und andererseits, ob es möglicherweise zu Schwankungen des Siloxangehaltes im Klärgas innerhalb von Stunden bzw. von einem Tag auf den anderen kommen kann, was die Vergleichbarkeit der Messresultate in Frage stellen würde. Insgesamt zeigte die Vergleichsmessung auf, wie unbefriedigend die Situation bezüglich der Quantifizierung der Belastung von Klärgas mit Siloxanen ist.

5.4 Ringversuch 2008

Aufgrund der nicht zufriedenstellenden Ergebnisse der früheren Messvergleiche gab das AWEL im Dezember 2008 erneut Siloxanmessungen in Auftrag. Insgesamt nahmen fünf Labors am Ringversuch teil, zwei davon wendeten die Gasbeutel-Probenahmemethode an, je ein Labor die Absorption in Methanol und in Aceton sowie ein Labor die Adsorption auf Aktivkohle. Die Resultate der Adsorptionsmethode auf Aktivkohle mussten jedoch vom Messvergleich ausgenommen werden, da die

fehlerhafte Durchführung der Probenahme nachweislich zu falschen Messwerten geführt hat⁵.

5.4.1 Versuchskonzept

Im Rahmen des Ringversuches wurde das Klärgas von drei ARAs (Pfunzen, Seuzach und Adliswil-Sihltal⁶) beprobt. Von bzw. für jedes Labor wurden auf jeder ARA unmittelbar nacheinander zwei Proben (Erst- und Zweitprobe) genommen. Nur bei der Methode Absorption in Methanol wurden die zwei Probennahmen aus Zeitgründen nicht nacheinander sondern parallel, indem der Gasstrom aufgeteilt wurde, durchgeführt.

Da die Erst- und Zweitproben unmittelbar nacheinander bzw. parallel genommen wurden, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Zusammensetzung des beprobten Klärgases nicht signifikant unterschieden hat und es sich somit um mutmasslich identisches Probenmaterial handelte. Die Messwerte der Erst- und Zweitproben werden deshalb im Folgenden als Doppelbestimmung betrachtet.

Pro ARA dauerte es maximal 6.5 h bis alle Proben von bzw. für alle Labors genommen werden konnten. Nach den Probennahmen wurden die Proben vom AWEL gemäss Tabelle 8 codiert beschriftet. Den Labors wurden vorerst drei (A1, B1 und C1) der insgesamt sechs Proben zur Analyse mitgegeben bzw. per Post zugesendet. Die restlichen drei Proben (A2, B2 und C2) wurden unter möglichst optimalen Lagerbedingungen aufbewahrt. Nachdem die Labors die ersten drei Proben auf Siloxanverbindungen analysiert und die Resultate mitgeteilt hatten, wurden die verbliebenen drei Proben zur Analyse versandt.

Tabelle 8: Codierung der Proben beim Ringversuch 2008. Zuerst wurden die Proben A1, B1 und C1 analysiert und im Abstand von mind. fünf Tagen die Proben A2, B2 und C2. Obwohl die Proben der Methode Absorption im Methanol parallel genommen wurden, gelten hier auch die Bezeichnungen Erst- und Zweitprobe.

ARA	Codierung der Proben	
	Erstprobe	Zweitprobe
Pfunzen	B1	C1
Seuzach	B2	C2
Adliswil-Sihltal	A1	A2

Der Zweck der Codierung war, dass die Labors bei der Analyse nicht erkennen konnten, welche zwei Proben identisches Probenmaterial enthielten. So konnte für jedes Labor dreimal (für jede ARA) die Abweichung einer Doppelbestimmung ermittelt werden. Voraussetzung dafür war jedoch, dass die Proben während der Zeitspanne zwischen der Analyse der ersten drei (A1, B1 und C1) und der restlichen drei (A2, B2 und C2) Proben keinen Abbau oder sonstige relevante Veränderungen des zu analysierenden Probenmaterials aufwiesen. Indem das Messresultat der Probe A2 mit demjenigen der Probe A1 verglichen wurde, konnte eingeschätzt werden, ob diese Voraussetzung erfüllt war.

Es wurde keine Vorgabe gemacht, die Messresultate in mg/Nm³ oder mg/m³ anzugeben, da dies für einige Labors ein Mehraufwand bzw. eine Abweichung zur ge-

⁵ Bei einer Vergleichsmessung wurden je zwei Proben mit der korrekten und der fehlerhaften Methode genommen und codiert analysiert, wobei sich ein beträchtlicher, nicht durch einen Korrekturfaktor zu bereinigender Unterschied zeigte.

⁶ Für genauere Informationen zu den ARAs:

<http://www.abwasser.zh.ch/internet/bd/awel/gs/aw/de/ara/arastandorte.html>

wohnten Probenahme- und Analysemethoden zur Folge gehabt hätte. Die Resultate mit den unterschiedlichen Konzentrationsangaben konnten jedoch nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden. Da eine genaue Umrechnung von mg/m^3 auf mg/Nm^3 aufgrund fehlender Parameter (z.B. Druck und Temperatur des Gases bei der Absorptionsmethode in Aceton) nicht möglich war, wurden anhand von Abschätzungen (vgl. Anhang 3) Korrekturfaktoren eingeführt. Für die Gasbeutelmethode 1 betrug der Korrekturfaktor +15% und für die Absorptionsmethode in Aceton +10%. In den Abbildungen sind jeweils die exakten sowie auch die korrigierten Messwerte (mithilfe von Fehlerbalken) dargestellt. Für die Mittelwerte, Minima und Maxima wurden nur die korrigierten Messwerte verwendet.

Bei den Probenahmemethoden Absorption in Aceton und in Methanol konnte eine geringfügige Abweichung vom gewohnten Ablauf der Probenahme und der Analytik nicht vermieden werden. Die Labors bestimmten die Konzentration der org. Si-Verbindungen in Aceton bzw. in Methanol, konnten diese aber aufgrund der Codierung vorerst nicht in die entsprechende Konzentration pro m^3 bzw. Nm^3 Klärgas umrechnen. Die Berechnung mithilfe des Lösungsmittel- und des beprobten Gasvolumens wurde vom AWEL durchgeführt und nachdem alle Messresultate bekannt gegeben wurden, von den Labors überprüft. Der Versand der Flüssigproben per Post stellte ebenfalls eine Abweichung vom üblichen Ablauf dar. Dabei hat eine Verzögerung der Zustellung der zweiten Probenserie in Aceton dazu geführt, dass diese Proben erst mit ca. dreiwöchiger Verspätung analysiert werden konnten. Für die Absorptionsmethode in Methanol bedeutete die Aufteilung des Gasstroms zur Durchführung einer parallelen Probenahme eine zusätzliche Abweichung, da üblicherweise nur eine Probe genommen wird.

In diesem Zusammenhang ist auch zu erwähnen, dass im Gegensatz zu den anderen Labors das Labor, welches die Absorptionsmethode in Aceton anwendet, an einer Messstelle immer zwei Proben nacheinander nimmt und im Falle einer beträchtlichen Abweichung zwischen den beiden Messresultaten eine kostenlose Wiederholung der Probenahme und der analytischen Bestimmung anbietet.

Die Messresultate der drei ARAs werden nachfolgend einzeln besprochen. Im Anhang 4 sind die detaillierten Resultate des Ringversuches (alle Einzelsubstanzen, sowie die Mittelwerte und Abweichungen der Doppelbestimmungen) aufgelistet. Die Abweichung (in Prozent) einer Doppelbestimmung wurde folgendermassen berechnet (es wurde, falls nicht anders erwähnt, die Summe an org. Si-Verbindungen betrachtet):

$$\frac{\text{Messwert (Erst- oder Zweitprobe)} - \text{Mittelwert (aus Erst- und Zweitprobe)}}{\text{Mittelwert (aus Erst- und Zweitprobe)}} \cdot 100 = \pm \text{Abweichung}$$

5.4.2 ARA Pfungen

Abbildung 8 zeigt die Messresultate des Ringversuches für die ARA Pfungen. Dargestellt sind die Messwerte für die Einzelsubstanzen D4 und D5, sowie für die Summe an organischen Si-Verbindungen im Klärgas. Mittelwerte, Minima und Maxima dieser Messwerte sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

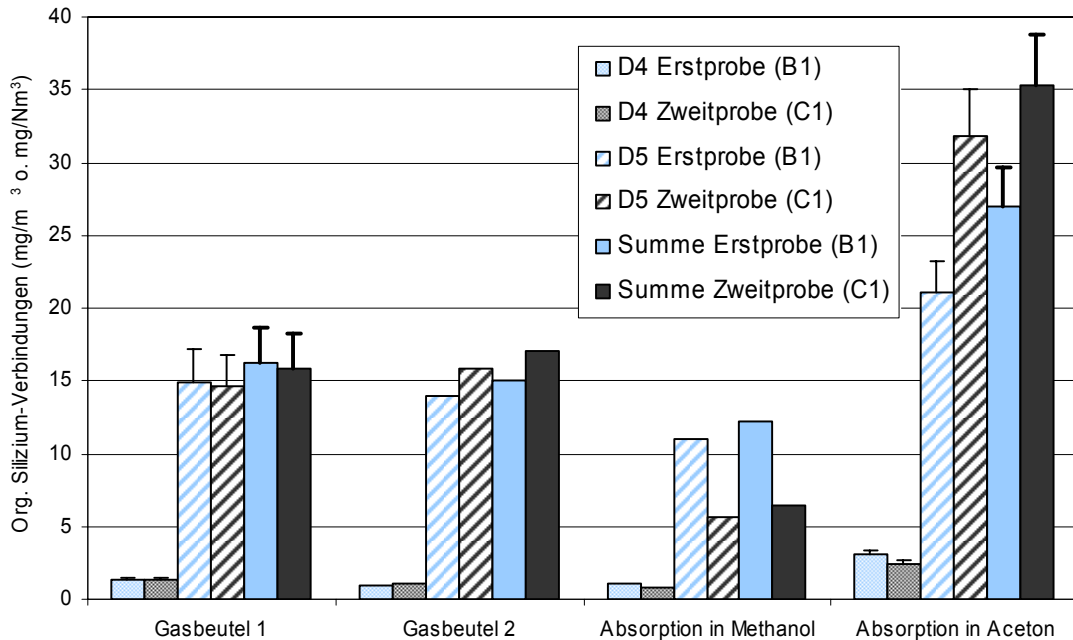


Abbildung 8: ARA Pfungen. Resultate der Siloxanmessungen im Klärgas für die verschiedenen Probenahmemethoden. Blau = Erstprobe, schwarz = Zweitprobe. Mit Summe wird das berechnete Total aller org. Si-Verbindungen in einer Probe bezeichnet. Angabe der Resultate in mg/m^3 für die Probenahmemethoden Gasbeutel 1 und Absorption in Aceton und in mg/Nm^3 für die Probenahmemethoden Gasbeutel 2 und Absorption in Methanol. Die Fehlerbalken stellen die korrigierten Resultate (+15% bzw. +10%) in mg/Nm^3 dar (vgl. Anhang 3 und 4).

Die tiefsten Resultate lieferte die Methode Absorption in Methanol, welche mit 30% die grösste Abweichung der Doppelbestimmungen der ARA Pfungen zeigt. Die Messresultate der Gasbeutelmethoden liegen nahe beieinander und die Abweichungen betragen 1 bzw. 7%. Die Messresultate der Probenahmemethode Absorption in Aceton sind deutlich höher als alle anderen und weisen eine Abweichung von 13% auf.

Tabelle 9: Mittelwert, Minimum und Maximum für D4, D5 und die Summe an org. Si-Verbindungen der Siloxanmessungen im Klärgas der ARA Pfungen. Es wurden die korrigierten Messwerte in mg/Nm^3 berücksichtigt (vgl. Anhang 3 und 4).

	Mittelwert	Minimum	Maximum
D4	1.6	0.8	3.4
D5	17.3	5.7	35.0
Summe org. Si-Verbindungen	19.5	6.5	38.8

5.4.3 ARA Seuzach

Die Messresultate des Ringversuches für die ARA Seuzach sind in Abbildung 9 dargestellt und die Mittelwerte, Minima und Maxima sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Das Messresultat der Zweitprobe der Absorptionsmethode in Methanol wurde bei der Auswertung nicht berücksichtigt, da bei der Probenahme ein Fehler passiert ist⁷.

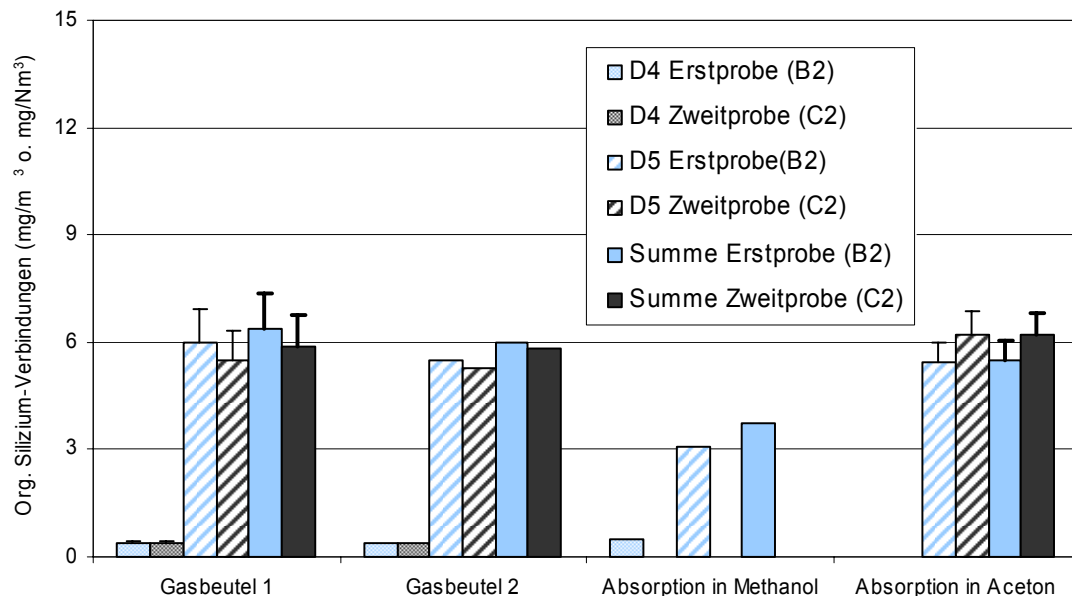


Abbildung 9: ARA Seuzach. Resultate der Siloxanmessungen im Klärgas für die verschiedenen Probenahmemethoden. Blau = Erstprobe, schwarz = Zweitprobe. Mit Summe wird das berechnete Total aller org. Si-Verbindungen in einer Probe bezeichnet. Angabe der Resultate in mg/m^3 für die Probenahmemethoden Gasbeutel 1 und Absorption in Aceton und in mg/Nm^3 für die Probenahmemethoden Gasbeutel 2 und Absorption in Methanol. Die Fehlerbalken stellen die korrigierten Resultate (+15% bzw. +10%) in mg/Nm^3 dar (vgl. Anhang 3 und 4).

Die Absorptionsmethode in Methanol zeigt wie bereits bei der ARA Pfungen die tiefsten Resultate. Da bei der Zweitprobe die Probenahme fehlerhaft war, wurde keine Doppelbestimmung durchgeführt und es konnte keine Abweichung berechnet werden. Die übrigen Messresultate stimmen sehr gut überein und weisen nur geringe Abweichungen auf (Gasbeutel 1: 4%, Gasbeutel 2: 2%, Absorption in Aceton: 6%).

Tabelle 10: Mittelwert, Minimum und Maximum für D4, D5 und die Summe an org. Si-Verbindungen der Siloxanmessungen im Klärgas der ARA Seuzach. Es wurden die korrigierten Messwerte in mg/Nm^3 berücksichtigt (vgl. Anhang 3 und 4).

	Mittelwert	Minimum	Maximum
D4	0.3	0	0.5
D5	5.7	3.1	6.9
Summe org. Si-Verbindungen	6.1	3.7	7.4

⁷ Durch ein Leck in der Probenahmeinstallation ist von der Pumpe vermutlich Falschlufft angezogen worden, was zu sehr tiefen Messresultaten geführt hat.

5.4.4 ARA Adliswil-Sihltal

In Abbildung 10 sind die Messresultate des Ringversuches für die ARA Adliswil-Sihltal dargestellt. Die dazugehörigen Mittelwerte, Minima und Maxima zeigt Tabelle 11.

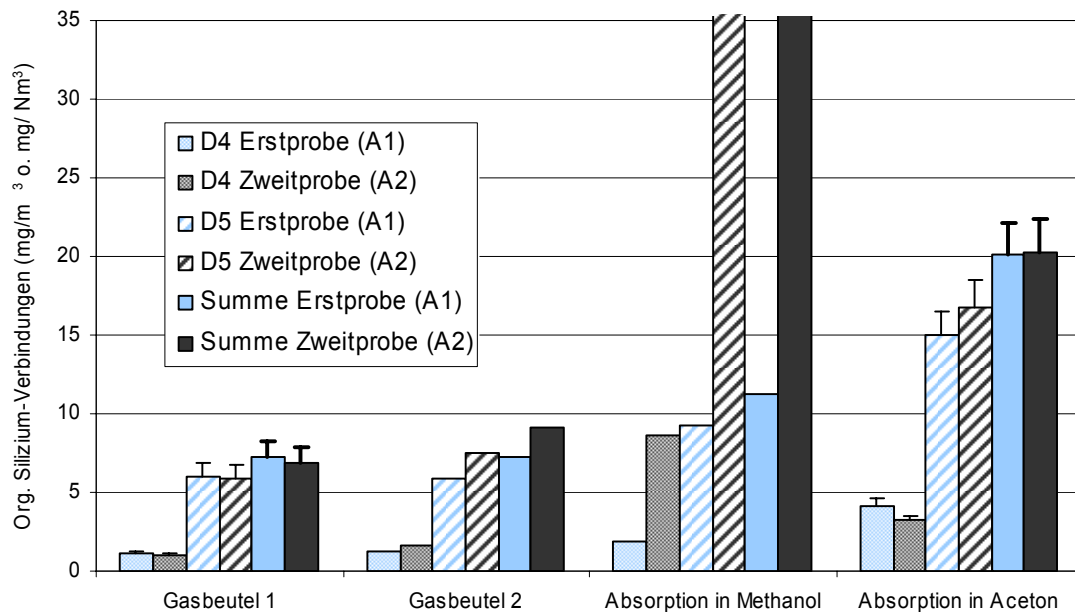


Abbildung 10: ARA Adliswil-Sihltal. Resultate der Siloxanmessungen im Klärgas für die verschiedenen Probenahmemethoden. Blau = Erstprobe, schwarz = Zweitprobe. Mit Summe wird das berechnete Total aller org. Si-Verbindungen in einer Probe bezeichnet. Angabe der Resultate in mg/m^3 für die Probenahmemethoden Gasbeutel 1 und Absorption in Aceton und in mg/Nm^3 für die Probenahmemethoden Gasbeutel 2 und Absorption in Methanol. Die Fehlerbalken stellen die korrigierten Resultate (+15% bzw. +10%) in mg/Nm^3 dar (vgl. Anhang 3 und 4).

Die Gasbeutelmethoden, deren Resultate wie bei den vorhergehenden ARAs sehr nahe beieinander liegen, zeigen die tiefsten Messwerte. Die Messwerte der Doppelbestimmungen weichen 2 bzw. 12% voneinander ab. Mit der Methode Absorption in Methanol wurden zwei sehr unterschiedliche Messwerte erhalten (für die Summe an org. Si-Verbindungen 11.2 und $44.5 \text{ mg}/\text{Nm}^3$). Das betreffende Labor gibt an, dass bei der Zweitprobe in der ersten Gaswaschflasche sehr viel Methanol verdunstet ist, und dieses Resultat deshalb als unsicher betrachtet werden muss. Abgesehen von diesem sehr hohen Wert der Absorptionsmethode in Methanol weist, wie bei der ARA Pfungen, die Absorptionsmethode in Aceton die höchsten Messwerte auf. Während die Doppelbestimmung in der Summe an org. Si-Verbindungen nicht voneinander abweicht, zeigen sich bei den Messwerten der Einzelsubstanzen Abweichungen.

Tabelle 11: Mittelwert, Minimum und Maximum für D4, D5 und die Summe an org. Si-Verbindungen der Siloxanmessungen im Klärgas der ARA Adliswil-Sihltal mit und ohne Zweitprobe (A2) der Methode Absorption in Methanol (abgekürzt A.i.M.). Es wurden die korrigierten Messwerte in mg/Nm^3 berücksichtigt (vgl. Anhang 3 und 4).

	Mittelwert		Minimum	Maximum	
	mit A2 A.i.M.	ohne A2 A.i.M.	mit A2 A.i.M.	mit A2 A.i.M.	ohne A2 A.i.M.
D4	3.0	2.2	1.2	8.6	4.6
D5	13.3	10.2	5.9	35.4	18.5
Summe org. Si-Verbindungen	16.6	12.6	7.2	44.5	22.3

Aus Tabelle 11 wird ersichtlich, dass der hohe Messwert der Zweitprobe Absorption in Methanol einen beträchtlichen Einfluss auf den Mittelwert hat, der mit diesem unsicheren Resultat 16.6 mg/Nm^3 und ohne nur 12.6 mg/Nm^3 beträgt.

Die Proben A1 und A2 der ARA Adliswil-Sihltal wurden im Abstand von mindestens fünf Tagen in den Labors analysiert. Anhand der Resultate kann festgestellt werden, dass Abbau oder sonstige Veränderungen der analysierten Siloxanverbindungen höchstwahrscheinlich keine Rolle spielen, da die A2-Proben ausser bei der Absorptionmethode in Methanol gut mit den A1-Proben übereinstimmen.

5.4.5 Diskussion

Die Gasbeutelmethode 1 weist bezüglich der Abweichungen der Doppelproben die besten Ergebnisse auf (maximal 4%). Auch die Abweichungen der Gasbeutelmethode 2 liegen mit maximal 12% in einem guten Bereich.

Ein Vergleich der Resultate der beiden Gasbeutelmethoden zeigt eine sehr gut Übereinstimmung für alle drei ARAs. Auch wenn die Messwerte der Gasbeutelmethode 1 aufgrund der unterschiedlichen Konzentrationsangabe mit einem Korrekturfaktor von +15% (vgl. Anhang 3) versehen werden, bleiben die Abweichungen kleiner als 10%.

Bei der Gasbeutelmethode 1 kamen 1L-Beutel zum Einsatz, bei der Gasbeutelmethode 2 wurden 10L-Beutel für die Probenahmen verwendet. Aufgrund des besseren Volumen/Oberflächenverhältnisses dürften bei den 10L-Beuteln mögliche Sorptions- oder Diffusionseffekte an bzw. in die Wände der Gasbeutel einen geringeren Einfluss haben. Die Resultate der Gasbeutelmethode 2 müssten im Falle einer Beeinträchtigung durch Sorption oder Diffusion demnach tendenziell höher sein als diejenigen der 1L-Beutel der Gasbeutel 1-Methode. Auch der Einfluss eines Restvolumens an Luft, welches sich in der Verbindung zwischen Gasleitung und Gasbeutel befindet und bei der Probenahme in den Beutel gelangt, müsste die Resultate der 1L-Beutel stärker beeinflussen (in diesem Falle vermindern) und somit die Tendenz höherer Resultate der Gasbeutelmethode 2 unterstützen. Da die Resultate diese Überlegungen jedoch nicht bestätigen und sogar eher eine umgekehrte Tendenz zeigen, kann davon ausgegangen werden, dass diese Effekte keinen Einfluss auf die Messresultate haben.

Bei der Absorptionmethode in Methanol fallen die grossen Abweichungen zwischen den Doppelproben bzw. die Fehleranfälligkeit der Probenahmemethode auf. Vom betreffenden Labor werden die Ergebnisse der Zweitproben, womöglich aufgrund der entsprechenden Pumpe, als unsicher eingestuft⁸. Doch nur anhand der Erstproben, die zweimal (ARA Pfungen und Seuzach) tiefere Ergebnisse als die anderen Methoden und einmal (ARA Adliswil-Sihltal) ein Ergebnis knapp über den Messwerten der Gasbeutelmethoden liefern, kann die Reproduzierbarkeit nicht beurteilt werden. Deshalb ist die Zuverlässigkeit dieser Probenahmemethode und die Aussagekraft der Resultate kritisch zu beurteilen.

Wie bereits beim Messvergleich 2007 liefert die Absorptionmethode in Aceton zweimal (ARA Pfungen und ARA Adliswil-Sihltal) die mit Abstand höchsten Messwerte. Bei der ARA Seuzach liegen die Messwerte hingegen im selben Bereich wie die der anderen Probenahmemethoden. Die Abweichung der Doppelproben in der Summe an org. Si-Verbindungen beträgt maximal 13%, für die Einzelsubstanzen sind die Abweichungen teilweise jedoch grösser.

In Anbetracht dieser Ergebnisse stellt sich primär die Frage, ob die Messwerte der Gasbeutelmethode oder der Absorption in Aceton der effektiven Siloxankonzentration im Klärgas näher kommen. Falls die Messresultate der Gasbeutelmethoden zu tief

⁸ Alle Zweitproben sind derselben Pumpe zuzuordnen. Aufgrund der parallelen Probenahme kamen zwei Pumpen zum Einsatz - eine für die Erstproben und eine für die Zweitproben.

sind, müsste die Ursache dafür ein systematischer Fehler sein, der sich in beiden Labors gleichermassen auf die Messresultate auswirkt. Die Probenahme der Gasbeutelmethode ist einfach und, wie oben gemachte Überlegungen zeigen, wenig anfällig für systematische Fehler. Die analytische Bestimmung der org. Si-Verbindungen im Labor, z.B. die Kalibration mit bzw. die Herstellung von Eichgasen, kommt als potenzielle Fehlerquelle viel eher in Frage. Falls die Messresultate der Absorptionsmethode in Aceton zu hoch sind, müsste dieser Mehrbefund zumindest teilweise mit einem systematischen Fehler erklärt werden können. Die Probenahme ist deutlich aufwendiger als bei der Gasbeutelmethode und dürfte deshalb auch anfälliger auf zufällige und systematische Fehler sein. Die Analytik im Labor hingegen ist vergleichsweise einfach, was aber nicht zwingend bedeuten muss, dass keine systematischen Fehler auftreten können.

Somit kann diese Frage nicht abschliessend beantwortet werden, ohne den effektiven Siloxangehalt eines Gases zu kennen. Angenommen es ist ein signifikanter systematischer Fehler bei einer (oder bei beiden) Probenahmemethoden vorhanden, stellt sich jedoch die Frage, wieso dieser die Messresultate bei relativ tiefen Siloxankonzentrationen (wie bei der ARA Seuzach) nicht beeinflusst.

Als eine weitere Erkenntnis aus diesem Ringversuch kann festgehalten werden, dass die Probenahmemethoden Gasbeutel und Absorption in Aceton relativ zuverlässige, reproduzierbare Ergebnisse liefern. Bei wiederholten Messungen über eine längere Zeit, z.B. im Rahmen einer Optimierung der Auswechselintervalle von Aktivkohlefilter, sollte jeweils nur eine Methode zum Einsatz kommen, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleisten zu können.

5.5 Messreihe 2009

Zur Unsicherheit über die effektive Siloxankonzentration in Klärgas kommt als weiterer gewichtiger Faktor die Veränderung im Verlauf der Zeit dazu. Da in der Literatur keine Angaben zu diesem Thema zu finden sind und die Meinungen verschiedener Labors über die Schwankungen des Siloxangehalts auseinander gehen, hat das AWEL im August und September 2009 auf den ARAs Pfungen und Dübendorf-Neugut über knapp drei Wochen Messreihen mithilfe der Gasbeutelmethode durchgeführt.

Auf der ARA Pfungen wurden innerhalb von 19 Tagen sieben Proben des rohen Klärgases genommen - jeden dritten Tag eine Probe, immer um dieselbe Uhrzeit (ca. 14:00). Am Mittwoch, 9.9.09 wurden zusätzlich drei weitere Klärgasproben genommen, eine am Morgen, ca. 7 h vor und eine am Nachmittag, ca. 2.5 h nach der Probe der Messreihe um 14:00 Uhr, sowie eine nach dem Aktivkohlefilter. Die Klärgasprobe nach dem Aktivkohlefilter und die Probe des Rohgases (vor dem Aktivkohlefilter) vom Mittwoch 9.9.09 wurden neben den org. Si-Verbindungen auch auf zusätzliche Inhaltsstoffe analysiert (siehe Anhang 5).

Auf der ARA Dübendorf-Neugut wurden innerhalb von 21 Tagen immer um dieselbe Uhrzeit (ca. 8:00) sieben Proben des rohen Klärgases genommen. Aufgrund eines undichten Gasbeutels und einer verspäteten Probenahme sind die Messungen nicht regelmässig alle drei Tage erfolgt. An zwei aufeinander folgenden Wochentagen - am Donnerstag, 3. September 09 und am Freitag 4. September 09 - wurden zu den ‚normalen‘ Proben um 8:00 Uhr noch vier zusätzliche Klärgasproben genommen, jeweils eine am Mittag, ca. 5 h und eine am Nachmittag, ca. 8 bzw. 7.5 h nach den ‚normalen‘ Proben. Drei Klärgasproben (diejenigen vom Dienstag, 25. August 09, vom Mo, 31. August 09 und vom Mittwoch, 9. September 09) wurden neben den org. Si-Verbindungen auch auf zusätzliche Inhaltsstoffe analysiert (siehe Anhang 5).

Ziel dieser Messungen war es, einerseits zu einer Erkenntnis über mittelfristige Schwankungen der Siloxankonzentration innerhalb von Wochen zu gelangen und

andererseits besser einschätzen zu können, in welchem Ausmass es zu kurzfristigen Veränderungen des Siloxangehalts innerhalb von wenigen Stunden kommt.

5.5.1 Resultate

In Abbildung 11 und 12 sind die Resultate der Messreihen für die beiden ARAs Dübendorf-Neugut und Pfungen dargestellt. Die genauen Messwerte für diejenigen Tage, an denen drei Klärgasproben auf org. Si-Verbindungen analysiert wurden, sind in Tabelle 12 aufgelistet.

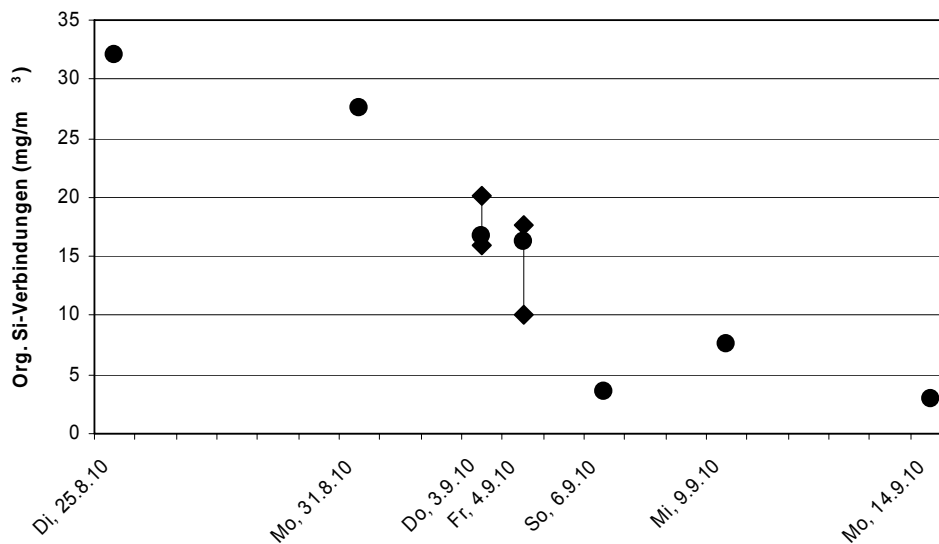


Abbildung 11: Resultate der Siloxan-Messreihen im Klärgas der ARA Dübendorf-Neugut über 21 Tage. Probenahmemethode: 1L-Gasbeutel.

Wie aus Abbildung 11 auf Anhieb zu erkennen ist, schwankte die Konzentration an org. Si-Verbindungen im Klärgas der ARA Dübendorf-Neugut im Verlauf der Messreihe sehr stark. Der Mittelwert liegt bei 15.7 mg/m³, die maximale Abweichung von diesem Mittelwert beträgt 105% und die Messwerte schwanken insgesamt zwischen 3.0 und 32.1 mg/m³. Oder anders formuliert unterscheidet sich der tiefste vom höchsten Messwert um einen Faktor 10.

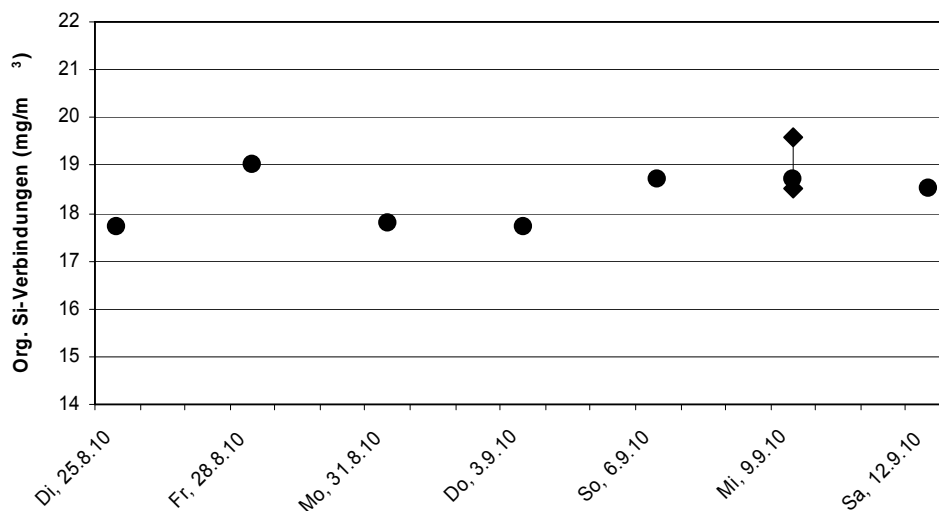


Abbildung 12: Resultate der Siloxan-Messreihen im Klärgas der ARA Pfungen über 19 Tage. Probenahmemethode: 1L-Gasbeutel. Skalierung der Y-Grössenachse von 14 - 22 mg/m³.

Der Mittelwert an org. Si-Verbindungen im Klärgas der ARA Pfungen beträgt 18.4 mg/m^3 . Aus der Abbildung 12 (Achtung, andere Skalierung der Y-Achse als in Abbildung 11) ist klar ersichtlich, dass die Abweichungen vom Mittelwert sehr viel kleiner sind (maximal 6%) als bei den Messungen auf der ARA Dübendorf-Neugut. Die Messwerte liegen im Bereich zwischen 17.7 und 19.6 mg/m^3 .

Tabelle 12: Resultate der Siloxanmessungen im Klärgas der ARA Dübendorf-Neugut und der ARA Pfungen an denjenigen Messtagen, an welchen jeweils drei Proben im Abstand von einigen Stunden genommen wurden.

ARA	Dübendorf-Neugut						Pfungen		
Messtag	Donnerstag, 3.9.09			Freitag, 4.9.09			Mittwoch, 9.9.09		
Zeit	8:00	13:00	16:00	8:00	13:00	15:30	7:00	14:00	16:30
Summe an org. Si-Verbindungen (mg/m^3)	20.1	16.0	16.8	10.0	16.2	17.6	18.5	19.6	18.7

Die Messwerte in Tabelle 12 zeigen, dass auch die Schwankungen der Siloxankonzentration innerhalb eines Tages im Klärgas der ARA Dübendorf-Neugut grösser sind als im Klärgas der ARA Pfungen. Der Mittelwert der drei Messungen der ARA Dübendorf-Neugut am Donnerstag, 3.9.09 liegt bei 17.6 mg/m^3 , derjenige der drei Messungen am Freitag, 4.9.09 bei 14.6 mg/m^3 . Mit 32% weist der Messwert vom Freitagmorgen die grösste Abweichung zum Tages-Mittelwert auf. Die drei Messungen im Klärgas der ARA Pfungen am Mittwoch, 9.9.09 weisen einen Mittelwert von 18.9 mg/m^3 auf, wobei die grösste Abweichung 4% beträgt.

5.5.2 Diskussion

Die Konzentration an org. Si-Verbindungen im Klärgas der ARA Pfungen schwankt bedeutend weniger stark als diejenige im Klärgas der ARA Dübendorf-Neugut. Ein möglicher Grund dafür könnte die unterschiedliche Zusammensetzung des Abwassers sein: Die ARA Dübendorf-Neugut verfügt über einen merklichen Anteil an industriell-gewerblichem Abwasser, während die ARA Pfungen vorwiegend häusliches Abwasser reinigt. Somit müssten die Schwankungen durch unregelmässige Einleitungen von siloxanbelastetem Industrie- und Gewerbeabwasser zustande kommen.

Diese Erklärung ist jedoch nicht zufrieden stellend, führt sie doch zu mindestens zwei weiterführenden Fragen:

- Wieso weist das Klärgas der ARA Pfungen (mit vorwiegend häuslichem Abwasser) eine im Mittel höhere Siloxankonzentration auf als das Klärgas der ARA Dübendorf-Neugut (mit einem merklichen Anteil an industriell-gewerblichem Abwasser)?
- Wie können die relativ tiefen Siloxankonzentrationen ($< 10 \text{ mg/m}^3$) im Klärgas der ARA Dübendorf-Neugut erklärt werden?

Wobei die letzte Frage unvermeidlich zu der grundsätzlichen Frage führt:

- Wie gross ist die Belastung des Klärgases mit Siloxanen, wenn nur häusliches Abwasser gereinigt wird, also keine Einträge über Gewerbe und Industrie erfolgen?

In Anbetracht des mehr oder weniger stetigen Rückgangs der Siloxankonzentration im Klärgas der ARA Dübendorf-Neugut im Verlauf der Messreihe stellt sich folgende Frage:

- Ist vor dem ersten Messtag eine speziell hohe Fracht an Siloxanen eingeleitet worden, welche nachher über eineinhalb Wochen zu relativ hohen Siloxankonzentrationen im Klärgas geführt hat?

Diese Überlegung zieht jedoch wiederum eine grundsätzliche Frage nach sich:

- Wie schnell verflüchtigen sich die im Schlamm enthaltenen Siloxane ins Klärgas nachdem sie in die Faulung gelangt sind?

Des Weiteren werfen die Resultate der beiden Messreihen noch folgende Frage auf:

- Haben die Schwankungen der Siloxankonzentration und die diesbezüglichen Unterschiede zwischen den ARAs einen Zusammenhang mit unterschiedlichen Betriebsparametern der ARAs wie z.B. Art und Volumen der Gasspeicherung, Beschickung des Faulturmes, Dauer der Vorklärung, Anteile an Primär- und Sekundärschlamm etc.?

Auch bezüglich kurzfristiger Schwankungen innerhalb von Stunden bzw. eines Tages kann keine eindeutige Aussage gemacht werden, da sich diese Resultate zwischen den beiden ARAs ebenfalls unterscheiden. Die wichtigste Feststellung aus den durchgeführten Messreihen ist somit, dass die Schwankungen des Siloxangehalts im Klärgas verschiedener ARAs sehr unterschiedlich stark ausgeprägt sein können und es diesbezüglich noch viele offene Fragen gibt.

6 KLÄRGASREINIGUNG

Im Folgenden werden verschiedene Installationen beschrieben, die zur Entfernung der Siloxane aus dem Klärgas beitragen können.

6.1 Aktivkohlefilter

Da Siloxane und andere flüchtige organische Verbindungen (VOC) stark an Aktivkohle adsorbieren, können sie mithilfe von Aktivkohlefiltern aus dem Klärgas entfernt werden. Die hohe Effizienz der Adsorption an Aktivkohle wurde von u.a. von Schweigkofler (2000) gezeigt, indem bei einer Beladung von 0.5 g Aktivkohle mit 5 mg der Siloxane L2, D3 und D5 noch kein Durchbruch registriert werden konnte. Die Firma Acrona Systems Ltd. (ehemals Verdesis Suisse SA) geht davon aus, dass Aktivkohle eine Beladungskapazität (bezogen auf die Dichte) von bis zu 30% für alle VOC aufweist.

Wie bereits erwähnt adsorbieren neben den Siloxanen auch andere Inhaltsstoffe des Gases, insbesondere VOC und Wasser, unspezifisch an Aktivkohle, wodurch sich die Adsorptionskapazität für Siloxanverbindungen verringert. Deshalb sollte vor der Installation eines Aktivkohlefilters nicht nur der Siloxangehalt sondern auch die VOC-Konzentration des Klärgases gemessen werden, damit die dadurch verursachte zusätzliche Beladung bei der Dimensionierung des Filters berücksichtigt werden kann. Um den Feuchtigkeitsgehalt zu reduzieren sollte das Klärgas vor dem Aktivkohlefilter getrocknet werden. Am besten eignet sich dafür eine Abkühlung auf mindestens 5°C, welche eine Abscheidung des Kondensats möglich macht. Alternativ kann das Gas auch erwärmt und so die relative Feuchtigkeit reduziert werden. Da jedoch die Adsorptionskapazität der Aktivkohle mit steigender Temperatur abnimmt, ist dieses Verfahren weniger geeignet (Schmelz 2001).

Weil die Aktivkohle eine begrenzte Adsorptionskapazität aufweist und die Siloxane schwierig zu desorbieren sind, muss sie periodisch ersetzt werden (Dewil et al. 2006, Schweigkofler 2000). Die Standzeiten werden neben der Abhängigkeit von der Konzentration der zu entfernenden Stoffe auch von der Korngrösse, Porengrösse und Oberflächenstruktur der eingesetzten Aktivkohle beeinflusst (Schmelz 2001).



Abbildung 13: Aktivkohlefilter der ARA Pfungen mit Wärmetauscher.



Abbildung 14: Die beiden Aktivkohlefilter der ARA Zürich-Werdhölzli.

Um einen Durchbruch der Siloxane zu verhindern, werden in der Regel zwei Filter hintereinander geschaltet, wobei der erste Filter als Arbeitsfilter und der zweite, nachgeschaltete als Polizeifilter bezeichnet wird (siehe Abbildung 14). Ist die Adsorptionskapazität des ersten Filters erschöpft, werden die Siloxane immer noch im Polizeifilter zurückgehalten. Meistens wird dann die Aktivkohle des Arbeitsfilters ersetzt und gleichzeitig die Durchflussrichtung des Gases geändert, sodass nun der Polizei- als Arbeitsfilter und der Filter mit der

neuen Aktivkohle als Polzeifilter dient. Die mit Siloxanen und VOC beladene Aktivkohle muss entsorgt werden, da sie nicht regeneriert werden kann.

Trotz den guten Erfahrungen mit Aktivkohlefiltern in der Praxis gibt es auch kritische Stimmen. Laut Tower et al. (2006) werden oft nicht alle organischen Si-Verbindungen aus dem Gas entfernt. Die Firma Acrona Systems Ltd. hat bemerkt, dass sogar die besten Aktivkohlefilter einen konstanten Durchbruch von 1 - 5 mg/m³ Siloxane nicht verhindern können und setzt zur Entfernung von linearen Siloxanverbindungen weitere Medien als Adsorbens ein (SAGTM Medium). Als kritischer Aspekt kann auch die Tatsache gesehen werden, dass die Aktivkohle nach einmaliger Verwendung entsorgt werden muss und nicht wieder verwendet werden kann. Dies kann bei hoher Siloxan- bzw. VOC-Belastung auf einer grossen ARA zu beträchtlichen Verbrauchsmengen an Aktivkohle führen.

6.2 SAGTM Filtersystem & SWOPTM Prozess

Dieses kohleartige Filtersystem, dessen drei Buchstaben für ‚*Selective Active Gradient*‘ stehen, wurde von der amerikanischen Firma ‚Applied Filter Technology‘ entwickelt. Es wird eine neuartige Form von polymorphem Graphit verwendet, der als poröses, granulatförmig Medium in den Filtern vorliegt. Es gibt ungefähr 270 verschiedene Sorten des SAGTM Mediums, die für die Füllung der Filterbehälter gemischt werden können. Da die verschiedenen SAGTM Medien geringfügig unterschiedliche Affinitäten für verschiedene Stoffe aufweisen, werden die Filter entsprechend der charakteristischen Zusammensetzung des Gases mit SAGTM Medium ausgestattet (Tower 2003a). Deshalb wird empfohlen, das Gas nicht nur auf Siloxan-, sondern auch auf Schwefelverbindungen und VOC zu untersuchen (Tower 2003b). Das beladene SAGTM Medium muss entsorgt werden. Am besten eignet sich der Einsatz eines Filters mit SAGTM Medium bei Gasen mit insgesamt relativ tiefen bis moderaten VOC-Konzentrationen. Meistens wird vor einem SAGTM Filter System gleich wie vor einem Aktivkohlefilter der Feuchtigkeitsgehalt des Gases reduziert, damit die Feuchtigkeit die Entfernung der Siloxane und VOC's nicht beeinträchtigt (Tower et al. 2006).

Im Jahr 2004 führte die amerikanische Firma ‚Applied Filter Technology‘ eine neue Gasreinigungstechnologie, ‚SWOPTM Process‘ genannt, ein, um Siloxane und andere organische Si-Verbindungen sowie auch VOC aus dem Gas zu entfernen. Der SWOPTM Prozess besteht aus vier separaten Prozessen: 1. Adsorption der Schadstoffe im Biogas auf einem regenerierbaren Medium, 2. pneumatische Beförderung des Mediums in einen anderen Behälter, 3. Beförderung der auf dem Medium adsorbierten Schadstoffe durch eine thermische Strippung (mit heissem Klär- bzw. Deponiegas) in die Gasphase 4. Abfackelung des Gases, welches für die Strippung verwendet wurde. Der Anteil des gereinigten Gases, der für die kontinuierliche Selbsterneuerung gebraucht wird, liegt zwischen 0.5 und 1.5%. Die aus dem Gas entfernten Siloxane und VOC werden zusammen mit dem Gas abgefackelt und die Substanzen somit eliminiert. Grosse Vorteile dieses Prozesses sind der sehr geringe Energieverbrauch (< 40 kW) und die vollständige Automatisierung. Vor dem SWOPTM Prozess muss das Gas getrocknet werden.

Auf einer grossen Deponiegasanlage mit einem Gasfluss von 7'500 Nm³/h in der Nähe von Paris wurde ein SWOPTM System, mit nachgeschaltetem SAGTM Filter installiert. Aufgrund der sehr hohen VOC-Konzentration von 2'320 mg/m³ hätte ein Aktivkohlefilter kombiniert mit einem SAGTM Filter zu oft ausgewechselt werden müssen und es wäre insgesamt eine riesige Menge an Filtermedium verbraucht worden (mehr als 500 t im Jahr, Tower et al. 2006).

6.3 Andere Installationen

Weitere Möglichkeiten zur Entfernung der Siloxane aus dem Klärgas werden in der Literatur erläutert, in der Praxis jedoch kaum oder nur in Kombination mit einem Ak-

tivkohlefilter angewandt. In den folgenden Abschnitten werden diese Installationen beschrieben.

6.3.1 Kühlung & Tiefkühlung

Wenn die Temperatur des Klärgases gesenkt wird, bildet sich ein Kondensat, welches einen Teil der im Gas enthaltenen Siloxane enthält, die somit entfernt werden können.

Von Schweigkofler und Niessner (2001) wurde die Auswirkung einer Abkühlung von Klärgas auf 5°C untersucht. Sie stellten fest, dass sich die Siloxankonzentration durch die Kühlung nur um knapp 10% verringert. Auch Tower (2003a) bemerkt, dass Temperaturen unter 40°F (= 4.4°C) benötigt werden, um mindestens die Hälfte der kondensierbaren Siloxane und andere schädliche Stoffe aus dem Gas zu entfernen.

Eine Kühlung alleine kann somit die Siloxankonzentration nicht bis auf die geringen Levels reduzieren, die von den Gasmotoren und BHKW-Herstellern vorgeschrieben werden, um Schäden zu verhindern. Sie wird deshalb meist in Kombination mit einem Filter eingesetzt, um einerseits die Feuchtigkeit des Gases zu reduzieren und andererseits bei sehr hohen Siloxankonzentrationen schon vor dem Filter eine gewisse Reduktion der Siloxane im Klärgas zu erreichen.

Für eine vollständigere Entfernung der Siloxane aus dem Klärgas ist eine Tiefkühlung erforderlich. Die benötigte Temperatur variiert dabei je nach Siloxanverbindung. Für die Abscheidung von D4 sind beispielsweise tiefere Temperaturen notwendig als für das Abscheiden von D5. Um alle Siloxane signifikant zu reduzieren, sind Temperaturen von mindestens minus 30°C nötig (Rossol et al. 2003).

Eine Tiefkühlungsanlage der Emschergenossenschaft in Bottrop erreicht eine Siloxan-Elimination von 70 - 90%. Die Technologie dieser Gastiefkühlung besteht aus einer Vorkühlung auf ca. 5°C, der eigentlichen Tiefkühlung und der anschliessenden Wiedererwärmung des Gases. Der Druckverlust wird von einem Gasverdichter ausgeglichen. Die Tiefkühlung wird wechselweise mit zwei Verdampfern betrieben. Wenn sich auf der Verdampferoberfläche des einen Tiefkühlers eine Eisschicht mit den kondensierten Siloxanen gebildet hat, wird der Gasfluss umgeschaltet, sodass dieser Tiefkühler als Vorkühler des warmen, unbehandelten Gases dient, bis das Eis abgetaut ist. Das ablaufende Kondensat enthält dann die Siloxane und kann abgeleitet werden (Schmelz 2001). Rossol & Schmelz (2005) empfehlen aber, auch nach einer Tiefkühlungsanlage einen Aktivkohlefilter als Sicherheitsstufe, damit bei Schwankungen des Siloxangehalts und veränderter Zusammensetzung der Siloxanverbindungen eine ausreichende Reinigung des Klärgases sichergestellt werden kann.

Verglichen mit anderen Installationen zur Klärgasreinigung benötigt die Tiefkühlung viel Energie, was den Energieertrag des Gases verringert. Ausserdem entsteht ein flüssiger Abfall aus kondensierten VOC's und Siloxanen, welcher entsorgt werden muss.

6.3.2 Gaswäsche mit Heizöl & anderen Flüssigkeiten

Bei diesem Reinigungsprozess wird das Klärgas in einer Füllkörperkolonne im Gegenstrom mit Heizöl gewaschen. Das mit Siloxanen beladene Heizöl wird in einer zweiten Stufe unter leichtem Unterdruck aufgeheizt, sodass die Siloxane desorbieren und als Abgase in die Atmosphäre entlassen werden können. Das Heizöl kann anschliessend wieder zur Gaswäsche verwendet werden (Rossol & Schmelz 2005). Durch Analysen des Klärgases vor und nach der Reinigung mit Heizöl konnte jedoch festgestellt werden, dass die Entfernung der Siloxane nicht zufriedenstellend war und es zeigten sich nach wenigen tausend Betriebsstunden wieder Ablagerungen auf Motorteilen. Ein weiteres Problem ist die Verschleppung von Heizöl in das Gas und so-

mit in die Verbrennungsräume, was zu unerwünschten Temperaturerhöhungen führte (Schmelz 2001).

Alternativ können die Siloxane auch mithilfe eines anderen hochsiedenden, organischen Lösungsmittels in einer Sprüh- oder Füllkörperkolonne absorbiert werden. Eine komplette Elimination der Siloxane ist jedoch schwierig zu erreichen, da die leichtflüchtigen Siloxane bei einem erhöhten Gasdurchfluss leicht wieder aus der Flüssigkeit gestrippt werden (Dewil et al. 2006). Huppmann et al. (1996) erreichten mit Tetradecan als flüssigem Absorbens eine D4-Elimination von 97%. Von Reller et al. (2000) wird bemerkt, dass die Siloxane bei der Gaswäsche mit hochsiedenden Ölen durch Destillation entfernt werden können und die Öle somit wieder verwendbar sind.

6.3.3 Regenerierbare Trocknungsmittel / Silicagel

Silicagel wird auch Kieselgel genannt und ist eine amorphe Form von Siliziumdioxid mit wechselnden Mengen von eingelagertem Wasser ($\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$). Silicagel ist sehr porös und hat ähnlich wie Aktivkohle ein hohes Adsorptionsvermögen, was in Laborexperimenten auch für die Adsorption von Siloxanen bestätigt wurde (Schweigkofler 2000). In Experimenten mit Klärgas zeigte sich aber, dass mit steigender relativer Luftfeuchtigkeit die Adsorptionskapazität von Silicagel für Siloxane signifikant abnimmt und die Durchbruchkurven flacher werden. Deshalb ist die vorhergehende Gastrocknung eine Voraussetzung für die Anwendung von Silicagel zur Siloxanentfernung (Schweigkofler und Niessner 2001).

Silicagel wird als regenerierbares Trocknungsmittel eingesetzt, da es stark wasseranziehend ist und aufgenommenes Wasser beim Erhitzen wieder abgibt. Eine Regeneration konnte von Schweigkofler und Niessner (2001) auch für ein mit 10 mg Siloxanen (L2 und D5) pro g beladenes Silicagel gezeigt werden. Wenn es während 20 min auf 250°C erhitzt und ein Trägergasstrom entgegen der Adsorptionsrichtung durchgeleitet wurde, konnte eine Desorption von über 95% für die beiden Siloxane L2 und D5 beobachtet werden.

Es ist nicht bekannt, ob und zu welchem Grad VOC's durch das Silicagel entfernt werden. Es gibt zurzeit auch keine öffentlich verfügbare Literatur, welche die Leistungsfähigkeit von regenerierbaren Trocknungsmitteln wie z.B. Silicagel zur Siloxanentfernung in der Praxis dokumentiert (Tower et al. 2006).

7 FAZIT

7.1 TEIL I: SILOXANE IN DER UMWELT

Es ist davon auszugehen, dass mehr als 95% aller Siloxane, die in die Umwelt gelangen, in die Gasphase übergehen. Weniger als 5% der VMS erreichen mit dem Abwasser die ARAs.

Die ermittelten LC_{50} und LOEC-Werte von D4 für aquatische Organismen unterscheiden sich um Faktor 10 - 100 von den gemessenen bzw. modellierten Konzentrationen in ARA-Abläufen. Entsprechend der Verdünnung des ARA-Ablaufes im Vorfluter vergrößert sich dieser Faktor noch weiter. Daneben ist bei einer Beurteilung des Risikos auch die Tatsache entscheidend, dass die höheren Konzentrationen, die signifikante negative Effekte bei aquatischen Organismen zur Folge haben ($LC_{50} = 10 \mu\text{g/L}$ und $LOEC = 6.9 \mu\text{g/L}$ bzw. $15 \mu\text{g/L}$), in einem geschlossenen Testsystem schwierig zu erreichen bzw. konstant zu halten sind. In einem natürlichen Gewässer, wo die Verflüchtigung von D4 in die Atmosphäre ungehindert stattfinden kann, dürften diese Konzentrationen deshalb nicht erreicht werden. Die aquatische Toxizität von D4 ist daher als unproblematisch einzuschätzen.

Im Allgemeinen ist für Gewässer aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit, der schnellen Verflüchtigung sowie mangels verfügbarer Messergebnisse in der wissenschaftlichen Literatur davon auszugehen, dass die VMS-Konzentrationen in einem sehr tiefen evt. nicht nachweisbaren Bereich liegen. Deshalb stellt eine mögliche Akkumulation in aquatischen Sedimenten kein Risiko dar.

Wie die zitierten Studien zeigen, ist auch eine Akkumulation von zyklischen VMS in Böden nicht wahrscheinlich. Eine Anreicherung des Abbauproduktes DMSD kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Wie bereits erwähnt, gelangen VMS hauptsächlich in die Luft. Dort werden sie innerhalb von Tagen bis Wochen zu wasserlöslichen Silanolen abgebaut. Trotzdem ist in der Luft von einer Grundbelastung im tiefen $\mu\text{g/m}^3$ Bereich auszugehen. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, was mit den Abbauprodukten der VMS, den Silanolen, geschieht. In der Literatur wird nur am Rande darauf eingegangen, mit welcher Rate und unter welchen Umständen diese zu Siliziumdioxid, CO_2 und Wasser abgebaut werden.

Ökotoxikologische Auswirkungen auf die Reproduktion und auf gewisse Organe, z.B. die Leber, wurden bei Tieren festgestellt. Es bleibt jedoch sehr schwierig, diese Erkenntnisse auf reale Umweltkonzentrationen zu übertragen und das unmittelbare Risiko, welches von diesen Verbindungen ausgeht, auf Menschen und Ökosysteme abzuschätzen. In den wissenschaftlichen Publikationen, die im Rahmen dieses Berichts analysiert wurden, wird das (öko)toxikologische Risiko im Allgemeinen als gering eingestuft. An dieser Stelle sollte jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Forschung zu dieser Thematik mit wenigen Ausnahmen von Dow Corning und/oder General Electric, den weltweit grössten Herstellern von Silikonprodukten, finanziert bzw. durchgeführt wurde.

Da davon ausgegangen werden muss, dass die Produktion und Verwendung von Siloxanen weiterhin ansteigen wird, sollte das Gefährdungspotential nicht unterschätzt werden. Neben einer Erhöhung der Hintergrundkonzentration in der Luft wird auch der direkte Kontakt über die Haut und die Einatmung von relativ hohen Dosen unmittelbar bei der Verwendung von siloxanhaltigen Produkten zunehmen. In zukünftigen (öko)toxikologischen Studien sollte der Fokus deshalb vor allem auf diese Expositionsrouten gelegt werden. In diesem Kontext wären auch Messungen von Siloxanen in verschiedenen Umgebungen von Interesse, um die reale Belastung besser einschätzen zu können.

7.2 TEIL II: SILOXANE IM KLÄRGAS

Knapp die Hälfte der Siloxanmenge, die mit dem Abwasser in die ARA gelangt, adsorbiert an den Klärschlamm. Die andere Hälfte verflüchtigt sich während des Reinigungsprozesses in die Atmosphäre. Ein kleiner Prozentanteil verlässt die ARA im gereinigten Wasser. Noch nicht geklärt sind die Fragen, ob alle oder nur ein bestimmter Anteil der im Klärschlamm enthaltenen Siloxane während der Faulung ins Klärgas übergehen, ob sich dieser Anteil mit unterschiedlichen Betriebsparametern verändert und wie schnell die Verflüchtigung abläuft.

Für die Messung der Siloxankonzentration in Klärgas gibt es bis heute keine Standardmethode. Deshalb werden verschiedene Messmethoden angewendet, die sich hauptsächlich in der Art der Probenahme unterscheiden. Leider zeigten Vergleichsmessungen in der Vergangenheit, dass die verschiedenen Methoden stark abweichende Resultate liefern. So musste die Zuverlässigkeit der Methoden in Frage gestellt werden.

Der im Rahmen dieses Berichtes durchgeführte Ringversuch konnte nun aufzeigen, welche der zum Einsatz kommenden Messmethoden reproduzierbare Resultate liefern. Es ist dies einerseits die Gasbeutel-Methode, bei der das Klärgas in einen Tedlar-Gasbeutel (1 oder 10 L) abgefüllt und mit GC-MS analysiert wird, und andererseits die Absorptionsmethode in Aceton, bei der das Klärgas während knapp einer Stunde durch Gaswaschflaschen mit Aceton geleitet und die Siloxanverbindungen im Aceton anschliessend ebenfalls mit GC-MS quantifiziert werden.

Unklar blieb auch nach dem Ringversuch, wieso die Methode der Absorption in Aceton teilweise höhere Resultate ergibt und welche Messmethode der effektiven Siloxankonzentration des Klärgases am nächsten kommt. Um letzteres herauszufinden, müsste eine Referenzprobe mit bekanntem Siloxangehalt hergestellt und im Rahmen eines Ringversuches gemessen werden. Die Durchführbarkeit wäre jedoch aufgrund der verschiedenen Probenahmemethoden, die unterschiedlich grosse Gasvolumina benötigen, nicht ganz einfach.

Auf jeden Fall könnte mit der Festlegung einer Standardmethode die Vergleichbarkeit von Siloxanmessungen auf verschiedenen ARAs verbessert und die Entwicklung über die Zeit besser beobachtet werden. Solange es jedoch keine Standardmethode gibt, ist es wichtig, dass das Klärgas einer ARA immer mit derselben Messmethode auf Siloxane analysiert wird. Nur so können die Resultate ohne Probleme miteinander vergleichen und mögliche Veränderungen im Siloxangehalt erkannt werden.

Das Ausmass der Schwankungen der Siloxankonzentration in Klärgas im Verlauf von Stunden, Tagen oder Wochen kann nach wie vor nicht beziffert werden. Die durchgeführten Messreihen auf zwei verschiedenen ARAs liessen diesbezüglich keine generellen Schlussfolgerungen zu, sondern haben im Gegenteil zu weiteren offenen Fragen geführt. Die Kenntnis des Schwankungsbereichs wäre für die Planung und den effizienten Betrieb von Installationen zur Entfernung der Siloxane aus dem Klärgas wichtig und sollte deshalb das Ziel künftiger Messkampagnen sein.

In der Praxis werden die Siloxane hauptsächlich mit Aktivkohlefiltern aus dem Klärgas entfernt, obwohl in der Literatur noch andere Möglichkeiten der Klärgasreinigung beschrieben sind. Ein Aktivkohlefilter scheint zum jetzigen Zeitpunkt die einfachste und vom Nutzen-Kosten-Verhältnis her die beste Lösung zu sein. Die Adsorptionskapazität von Aktivkohle ist jedoch begrenzt, weshalb bei jedem Filter in bestimmten Zeitabständen die alte, beladene Aktivkohle mit neuer Aktivkohle ersetzt werden muss. Für die Dimensionierung eines Aktivkohlefilters bzw. die Berechnung der Wechselintervalle der Aktivkohle spielt neben der Siloxankonzentration auch die VOC-Konzentration des Klärgases eine Rolle.

Mit Blick auf eine effiziente Klärgasaufbereitung und -verwertung sollte auf eine möglichst einfache, schnelle und preiswerte Messmethode der Siloxane hingearbeitet

werden, die auch im tiefen Messbereich zuverlässige Resultate liefert. Dies würde eine regelmässige Kontrolle der Reinigungsleistung eines Aktivkohlefilters und somit dessen optimale Nutzung ermöglichen. In diesem Zusammenhang wäre ein weiterer Messvergleich hilfreich, welcher die Genauigkeit der verschiedenen Methoden im tiefen Konzentrationsbereich (bis 5 mg/m^3) untersucht.

Durch die vermehrte Produktion und Verwendung von Siloxanen wird auch die Belastung des Abwassers bzw. des Klärgases weiter zunehmen. Dementsprechend wird die Siloxanproblematik im Klärgas auch in Zukunft ein aktuelles Thema bleiben.

LITERATURVERZEICHNIS

- Air Toxics Ltd. (2002): Siloxanes By GC/MS – Introducing the Air Toxics Ltd. Method. *In the Air* 7 (1)
- Andersen, M. E., Reddy, M. B., Plotzke, K. P. (2008): Are highly lipophilic volatile compounds expected to bioaccumulate with repeated exposures? *Toxicology Letters* 179, 85-92
- Centre Européen des Silicones CES
http://www.silicones-europe.com/ab_facts.html
- Chandra, G. (1997): Organosilicon Materials. The Handbook of Environmental Chemistry. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- David, M. D., Fendinger, N. J., Hand, V. C. (2000): Determination of Henry's Law Constants for Organosilicones in Actual and Simulated Wastewater. *Environmental Science and Technology* 34, 4554-4559
- Dewil, R., Appels, L., Baeyens, J. (2006): Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes. *Energy Conversion and Management* 47 (13-14), 1711-1722
- Escher, B. (2008): Grundlagen der Ökotoxikologie. *Skript zur Vorlesung 701-0612-00, FS 2008, ETH Zürich.*
- Fackler, P. H., Dionne, E., Hartley, D. A., Hamelink, J. L. (1995): BIOCONCENTRATION BY FISH OF A HIGHLY VOLATILE SILICONE COMPOUND IN A TOTALLY ENCLOSED AQUATIC EXPOSURE SYSTEM. *Environmental Toxicology and Chemistry* 14 (10), 1649-1656
- Graening, G. J. (2003): Detecting Siloxanes in Sewage & Landfill Biogas. *MSW Management* March/April
- Graiver, D., Farminer, K. W., Narayan, R. (2003): A Review of the Fate and Effects of Silicones in the Environment. *Journal of Polymers and the Environment* 11 (4), 129-136
- Greve, K., Nielsen, E., Ladefoged, O. (2008): Toxic effects of siloxanes: Group evaluation of D3, D4, D5, D6 and HMDS in order to set a health based quality criterion in ambient air. *Toxicology Letters, Supplement 1* 180, S67
- Grümping, R. (1999): Umweltrelevante Studien zur Verteilung und zum Verhalten von Methylsiloxanen. Dissertation, Universität Essen. Herbert Utz Verlag, München
- Hagmann, M., Heimbrand, E., Hentschel, P. (1999): Bestimmung von Siloxanen in Biogas von Deponien und Kläranlagen. SAS hagmann GmbH, Horb a. N.
- Hamelink, J. L., Simon, P.B., Silberhorn, E.M. (1996): Henry's Law Constant, Volatilization Rate, and Aquatic Half-Life of Octamethylcyclotetrasiloxane. *Environmental Science and Technology* 30, 1946-1952
- Hayes, H. C., Saeed, S., Graening, G. J., Kao, S. (2003): A SUMMARY OF AVAILABLE ANALYTICAL METHODS FOR THE DETERMINATION OF SILOXANES IN BIOGAS. Air Toxics Ltd., SWANA Landfill Gas Symposium

- He, B., Rhodes-Brower, S., Miller, M. R., Munson, A. E., Germolec, D. R., Walker, V. R., Korach, K. S., Meade, B. J. (2003): Octamethylcyclotetrasiloxane exhibits estrogenic activity in mice via ER α . *Toxicology and Applied Pharmacology* 192, 254-261
- Hobson, J. F., Silberhorn, E. M. (1995): OCTAMETHYLCYCLOTETRASILOXANE (OMCTS), A CASE STUDY: SUMMARY AND AQUATIC RISK ASSESSMENT. *Environmental Toxicology and Chemistry* 14 (10), 1667-1673
- Horii, Y., Kannan, K. (2008): Survey of Organosilicone Compounds, Including Cyclic and Linear Siloxanes, in Personal-Care and Household Products. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 55, 701-710
- Huppmann, R., Lohoff, H. W., Schröder, H. F. (1996): Cyclic siloxanes in the biological waste water treatment process – Determination, quantification and possibilities of elimination. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 354, 66-71
- Kent, D. J., McNamara, P.C., Putt, A. E., Hobson, J. F., Silberhorn, E. M. (1994): Octamethylcyclotetrasiloxane in Aquatic Sediments: Toxicity and Risk Assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 29, 372-389
- Kent, D., Fackler, P., Hartley, D., Hobson, J. (1996): Interpretation of Data from Non-standard Studies: The Fate of Octamethylcyclotetrasiloxane in a Sediment/Water Microcosm System. *Environmental Toxicology and Water Quality* 11, 145-149
- Klingel, M., Hahn, H. H., Hoffmann, E. (2002): Ausgasungsverhalten von Siloxan in der Klärschlammfäulung. Forschungsbericht, Max-Buchner-Forschungstiftung.
- Kochetkov, A., Smith, J. S., Ravikrishna, R., Valsaraj, K.T., Thibodeaux, L. J. (2001): AIR-WATER PARTITION CONSTANTS FOR VOLATILE METHYL SILOXANES. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20 (10), 2184-2188
- Martin, P., Ellersdorfer, E., Zeman, A. (1996): Auswirkungen flüchtiger Siloxane in Abwasser und Klärgas auf Verbrennungsmotoren. *Korrespondenz Abwasser* 43, 1574-1578
- McBean, E. A. (2008): Siloxanes in biogases from landfills and wastewater digesters. *Canadian Journal of Civil Engineering* 35, 431-436
- McKim, J. M., Wilga, P. C., Breslin, W. J., Plotzke, K. P., Gallavan, R. H., Meeks, R. G. (2001a): Potential Estrogenic and Antiestrogenic Activity of the Cyclic Siloxane Octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and the Linear Siloxane Hexamethyldisiloxane (HMDS) in Immature Rats Using the Uterotrophic Assay. *Toxicological Sciences* 63, 37-46
- McKim, J. M., Kolesar, G. B., Jean, P. A., Meeker, L. S., Wilga, P. C., Schoonhoven, R., Swenberg, J. A., Goodman, J. I., Gallavan, R. H., Meeks, R. G. (2001b): Repeated Inhalation Exposure to Octamethylcyclotetrasiloxane Produces Hepatomegaly, Transient Hepatic Hyperplasia, and Sustained Hypertrophy in Female Fischer 344 Rats in a Manner Similar to Phenobarbital. *Toxicology and Applied Pharmacology* 172, 83-92
- Meeks, R.G., Stump, D. G., Siddiqui, W. H., Holson, J. F., Plotzke, K. P., Reynolds, V. L. (2007): An inhalation reproductive toxicity study of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) in female rats using multiple and single day exposure regimens. *Reproductive Toxicology* 23, 192-201

- Mueller, J. A., di Toro, D. M., Maiello, J. A. (1995): FATE OF OCTAMETHYLCYCLOTETRASILOXANE (OMCTS) IN THE ATMOSPHERE AND IN SEWAGE TREATMENT PLANTS AS AN ESTIMATION OF AQUATIC EXPOSURE. *Environmental Toxicology and Chemistry* 14 (10), 1657-1666
- Parker, W. J., Shi, J., Fendinger, N. J., Montheith, H. D., Chandra, G. (1999): PILOT PLANT STUDY TO ASSESS THE FATE OF TWO VOLATILE METHYL SILOXANE COMPOUNDS DURING MUNICIPAL WASTEWATER TREATMENT. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18 (2), 172-181
- Pesta, G., Ruß, W. (2004): Die zuverlässige Reinigung von Biogas – Verfahren und Lösungsansätze. Institut für Energie und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie, Technische Universität München – Weihenstephan Freising
- Popat, S. C., Deshusses, M. A. (2008): Biological Removal of Siloxanes from Landfill and Digester Gases: Opportunities and Challenges. *Environmental Science and Technologies* 42 (22), 8510-8515
- Quinn, A. L., Regan, J. M., Tobin, J. M., Marinik, B. J., McMahon, J. M., McNett, D. A., Sushynksi, C. M., Crofoot, S. D., Jean, P. A., Plotzke, K. P. (2007): In Vitro and In Vivo Evaluation of the Estrogenic, Androgenic, and Progestagenic Potential of Two Cyclic Siloxanes. *Toxicological Sciences* 96 (1), 145-153
- Reddy, M. B., Looney, R. J., Utell, M. J., Plotzke, K. P., Andersen, M. E. (2007): Modeling of Human Dermal Absorption of Octamethylcyclotetrasiloxane (D₄) and Decamethylcyclopentasiloxane (D₅). *Toxicological Sciences* 99 (2), 422-431
- Reller, A., Braungart, M., Soth, J., von Uexküll, O. (2000): Silicone – eine vollsynthetische Materialklasse macht Geschichte(n). *GAIA* 9 (1), 13-24
- Rossol, D., Schmelz, K. G., Hohmann, R. (2003): Siloxane im Faulgas – Erfahrungen mit verschiedenen Gasreinigungsverfahren bei Emschergenossenschaft und Lippeverband. *KA – Abwasser, Abfall* 50 (8), 1043-1051
- Rossol, D., Schmelz, K. G. (2005): Siloxane im Faulgas. *GWF Wasser Abwasser* 146 (1), 55-61
- Sabourin, C. L., Carpenter, J. C., Leib, T. K., Spivack, J. L. (1996): Biodegradation of Dimethylsilanediol in Soils. *Applied and Environmental Microbiology* 62, 4352-4360
- Saeed, S., Kao, S. F., Graening, G. J. (2002): Comparison of Impinger and Canister Methods for the Determination of Siloxanes in Air. Air Toxics Ltd., AWMA Symposium on Air Quality Measurement Methods and Technology.
- Schmelz, K. G. (2001): Faulgasreinigung und Faulgasnutzung. Emschergenossenschaft / Lippeverband, Essen.
- Schröder, H. F. (1997): Biochemisch schwer abbaubare organische Stoffe in Abwässern und Oberflächenwässern – Vorkommen, Bedeutung und Elimination. Band 166, Professor Dr.-Ing. M. Dohmann, Institut für Siedlungswasserwirtschaft, RWTH Aachen
- Schweigkofler, M., Niessner, R. (1999): Determination of Siloxanes and VOC in Landfill Gas and Sewage Gas by Canister Sampling and GC-MS/AES Analysis. *Environmental Science & Technology* 33, 3680-3685

- Schweigkofler, M. (2000): Bestimmung flüchtiger Siliziumverbindungen in Biogasen mittels Kanisterprobenahme und GC-MSD/AED-Analytik. Dissertation, Technische Universität München.
- Schweigkofler, M., Niessner, R. (2001): Removal of siloxanes in biogases. *Journal of Hazardous Materials* B83, 183-196
- Siddiqui, W. H., Stump, D. G., Plotzke, K. P., Holson, J. F., Meeks, R. G. (2007): A two-generation reproductive toxicity study of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) in rats exposed by whole-body vapour inhalation. *Reproductive Toxicology* 23, 202-215
- Sousa, J. V., McNamara, P. C., Putt, A. E., Machado, M. W., Surprenant, D. C., Hamelink, J. L., Kent, D. J., Silberhorn, E. M., Hobson, J. F. (1995): EFFECTS OF OCTAMETHYLCYCLOTETRASILOXANE (OMCTS) ON FRESHWATER AND MARINE ORGANISMS. *Environmental Toxicology and Chemistry* 14 (10), 1639-1647
- Tower, P. (2003a): REMOVAL OF SILOXANES FROM LANDFILL GAS BY SAG™ POLYMORPHOUS POROUS GRAPHITE TREATMENT SYSTEMS. Applied Filter Technology, SWANA 26th Landfill Gas Symposium.
- Tower, P. (2003b): NEW TECHNOLOGY FOR REMOVAL OF SILOXANES IN DIGESTER GAS RESULTS IN LOWER MAINTENANCE COSTS AND QUALITY BENEFITS IN POWER GENERATION EQUIPMENT. Applied Filter Technology, WEFTEC 03 78th Annual Technical Exhibition and Conference.
- Tower, P., Wetzel, J., Lombard, X. (2006): New Landfill Gas Treatment Technology Dramatically Lowers Energy Production Costs. Applied Filter Technology & Verdesis, SWANA 29th Landfill Gas Symposium.
- Varaprath, S., Salyers, K. L., Plotzke, K. P., Nanavati, S. (1999): IDENTIFICATION OF METABOLITES OF OCTAMETHYLCYCLOTETRASILOXANE (D4) IN RAT URINE. *Drug Metabolism and Disposition* 27 (11), 1267-1273
- Whelan, M. J., Estrada, E., van Egmond, R. (2004): A modelling assessment of the atmospheric fate of volatile methyl siloxanes and their reaction products. *Chemosphere* 54, 1427-1437
- Wheless, E., Pierce, J. (2004): Siloxanes in Landfill and Digester Gas Update. SWANA 27th LFG Conference
- Xu, S. (1999): Fate of Cyclic Methylsiloxanes in Soils. 1. The Degradation Pathway. *Environmental Science & Technology* 33, 603-608
- Xu, S., Chandra, G. (1999): Fate of Cyclic Methylsiloxanes in Soils. 2. Rates of Degradation and Volatilization. *Environmental Science & Technology* 33, 4034-4039

GLOSSAR

Androgene

Die wichtigsten männlichen Steroidhormone (beispielsweise Testosteron). Stimulieren die Entwicklung und Erhaltung der männlichen Geschlechtsorgane und der sekundären Geschlechtsmerkmale.

Basistoxizität

Die minimale Toxizität jedes Stoffes. Durch die Anreicherung von Stoffen in den hydrophoben, biologischen Membranen wird deren Struktur und Funktionalität gestört. Basistoxizität wird auch als Narkose bezeichnet, da die nichtspezifischen, reversiblen Wechselwirkungen zu narkoseähnlichen Symptomen bis hin zum Tod führen können.

Biokonzentrationsfaktor (BCF)

Konzentration eines Stoffes in einem Organismus, dividiert durch die Konzentration im Umweltmedium (Luft, Wasser, Boden/Sediment) im Gleichgewichtszustand.

Early Life Stage Test

Untersuchung der Embryonalstadien und Dottersacklarven von Fischen auf Mortalität, Wachstum und Deformationen. Da die Embryonalentwicklungsphase ein besonders sensibles Lebensstadium ist, kann ein Early Life Stage Test extrem aufwendige und teure Lebenszyklustests mit Fischen ersetzen.

Ethinylestradiol

Synthetisches weibliches Steroidhormon, das in der Antibaby-Pille enthalten ist.

Extracellular Polymeric Substances

Extrazelluläre polymere Substanzen mit hoher molekularer Masse, welche von Mikroorganismen ausgeschieden werden. Bestehen hauptsächlich aus Polysacchariden.

Functional Water Solubility

The highest solubility achieved under the maintained test conditions.

Henry-Konstante

Verhältnis zwischen der Konzentration eines Stoffes in der Gasphase und ihrer Konzentration in wässriger Lösung im Gleichgewichtszustand.

Hyperplasie

Vergrößerung eines Gewebes oder Organs durch vermehrte Zellteilung.

Hypertrophie

Vergrößerung eines Gewebes oder Organs durch Vergrößerung der Zellen.

In vitro

Ausserhalb eines lebenden Organismus, in einer künstlichen Umgebung, z.B. im Reagenzglas.

In vivo

Im lebendigen Organismus.

K_{ow}-Wert

Der Verteilungskoeffizient eines Stoffes zwischen Octanol und Wasser, also das Verhältnis der Konzentrationen eines Stoffes in einem Zweiphasensystem aus Octanol und Wasser.

LC₅₀-Wert

Die mittlere tödliche Konzentration eines Stoffes im Medium, bei der 50% der Testorganismen innerhalb der Versuchsdauer getötet werden.

LOEL/LOEC (Lowest Observed Effect Level / Concentration)

Niedrigste getestete Dosis / Konzentration mit statistisch signifikanter, beobachteter toxischer Wirkung.

Metabolismus

Die Umwandlung von körperfremden Stoffen durch stoffwechselphysiologische Prozesse in unwirksame oder weniger giftige Stoffe, die deponiert oder aus dem Körper bzw. der Zelle ausgeschieden werden können.

NOEL/NOEC (No Observed Effect Level / Concentration)

Dosis / Konzentration, die keinen statistisch signifikanten, feststellbaren negativen Effekt (Toxizität) erzeugt.

Östrogene

Die wichtigsten weiblichen Steroidhormone. Stimulieren die Entwicklung und Erhaltung des weiblichen Fortpflanzungssystems und der sekundären Geschlechtsmerkmale.

Östrogenrezeptor

Durch eine Bindung des Steroidhormons Östrogen (oder eines ähnlichen Moleküls) an einen der beiden Östrogenrezeptoren ER α oder ER β werden östrogene Effekte hervorgerufen.

Phenobarbital

Ein Arzneistoff, der in Mäusen und Ratten eine vorübergehende Hyperplasie der Leber und der Schilddrüse, sowie eine anhaltende Hypertrophie induziert.

Primärschlamm

Die festen Bestandteile des Abwassers, die sich im Vorklärbecken einer ARA absetzen. Fällt in der mechanischen Reinigungsstufe einer ARA an.

Sekundärschlamm

Wird auch als Überschussschlamm bezeichnet. Fällt in der biologischen Reinigungsstufe einer ARA an und besteht überwiegend aus Mikroorganismen.

Verteilungskoeffizient

Verhältnis zwischen den Konzentrationen eines Stoffes in zwei begrenzt mischbaren Flüssigkeiten oder zwischen verschiedenen Medien im Gleichgewicht.

Anhang 1

Abschätzung von Mueller et al. (1995)

Verwendete Daten:

Year	D4 consumption (USA)	US-Population	per capita wastewater flow rate
1988	5250 t	244.6 Mio.	380 L / d
1989	4970 t	247.1 Mio.	

Berechnete D4-Konzentration im Zulauf:

1988:

$$\frac{5250 \text{ t/a} \cdot 10^{12} \mu\text{g/t}}{244.6 \cdot 10^6 \cdot 380 \text{ L/d} \cdot 365 \text{ d/a}} = 154.4 \mu\text{g/L}$$

1989:

$$\frac{4970 \text{ t/a} \cdot 10^{12} \mu\text{g/t}}{247.1 \cdot 10^6 \cdot 380 \text{ L/d} \cdot 365 \text{ d/a}} = 146.2 \mu\text{g/L}$$

Gemessene D4-Konzentrationen in Zuläufen:

2.07 µg/L (Middletown STP)

7.09 µg/L (Northwest Bergen STP)

5.69 µg/L (Ridgewood STP)

Durchschnitt: 4.95 µg/L

Abschätzung des Prozentanteils an D4, der mit dem Abwasser in eine ARA gelangt:

1988:

$$\frac{4.95 \mu\text{g/L}}{154.4 \mu\text{g/L}} = 3.2\%$$

1989:

$$\frac{4.95 \mu\text{g/L}}{146.2 \mu\text{g/L}} = 3.4\%$$

Bemerkungen:

Die Annahme der Abwassermenge pro Kopf und Tag dürfte mit 380 L eher zu tief sein. Geht man von 600 L pro Kopf und Tag aus erhöht sich der Prozentanteil an D4, der mit dem Abwasser in eine ARA gelangt, auf über 5%.

Diese Abschätzung ist nicht auf alle VMS übertragbar:

Für D5 beispielsweise dürfte der Prozentanteil, der mit dem Abwasser in eine ARA gelangt, höher liegen, da D5 schwerflüchtiger ist. Ausserdem konnte bereits Mitte der 90er Jahre in Deutschland eine bedeutend höhere Konzentration an D5 (31.5 µg/L) als an D4 (1.7 µg/L) in einem ARA-Zulauf gemessen werden (Martin et al. 1996).

Anhang 2

Siloxanmessungen werden von den folgenden Labors angeboten (Stand September 2009):

Dr. Graner & Partner GmbH
Labor für analytische und pharmazeutische Chemie
Lochhausenerstr. 205
D-81249 München
www.labor-graner.de

ENVILAB AG
Umwelt-, Spuren- & Emissionsanalytik
Mühlethalstrasse 25
CH-4800 Zofingen
www.envilab.ch

Labor Veritas
Engimattstrasse 11
Postfach 353
CH-8027 Zürich
www.laborveritas.ch

SAS hagmann GmbH
Weberstrasse 3
D-72160 Horb a. N.
www.sashagmann.de

Umweltanalytik RUK GmbH
Im Paesch 1a
D-54340 Longuich
www.umweltueberwachung.de
www.deponiegas.com

Anhang 3

Konzentrationsumrechnung $\text{mg/m}^3 \rightarrow \text{mg/Nm}^3$

Normkubikmeter ist die Einheit für das Normvolumen eines Gases.

Ein Normkubikmeter ist die Menge, die einem Kubikmeter Gas bei einem Druck von 101'325 Pa, einer Temperatur von 273.15 K (=0°C) und einer Luftfeuchtigkeit von 0% entspricht.

Ideale Gasgleichung:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

p = Druck in Pa

V = Volumen in m^3

n = Stoffmenge in mol

R = ideale Gaskonstante = $8.3145 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$

T = Temperatur in K

Einfluss des Drucks

$$T, n = \text{konstant} \rightarrow p_1 V_1 = p_2 V_2$$

Beispiele:

1 m^3 bei Atmosphärendruck (ca. 965 mbar) = x m^3 bei Normdruck ?

$$x = 0.95 \text{ m}^3 \rightarrow -5\%$$

(trifft ungefähr für Gasbeutelmethode zu)

1 m^3 bei Gasleitungsdruck (ca. 25 mbar Überdruck) = x m^3 bei Normdruck ?

$$x = 0.98 \text{ m}^3 \rightarrow -2\%$$

(trifft ungefähr für Absorptionsmethode in Aceton zu)

Einfluss der Temperatur

$$p, n = \text{konstant} \rightarrow V_1 T_2 = V_2 T_1$$

Beispiele:

1 m^3 bei 25°C = x m^3 bei Normtemperatur ?

$$x = 0.92 \text{ m}^3 \rightarrow -8\%$$

(trifft ungefähr für Gasbeutelmethode zu)

1 m^3 bei 20°C = x m^3 bei Normtemperatur ?

$$x = 0.93 \text{ m}^3 \rightarrow -7\%$$

(trifft ungefähr für Absorptionsmethode in Aceton zu)

Durch die Umrechnung auf Normkubikmeter verringert sich das Gasvolumen um ca. 9% (für die Absorptionsmethode in Aceton) bzw. 13% (für die Gasbeutelmethode).

Die Umrechnung von mg/m^3 auf mg/Nm^3 führt somit zu einer Zunahme der Konzentration um 10% (für die Absorptionsmethode in Aceton) bzw. 15% (für die Gasbeutelmethode).

Anhang 4

Detaillierte Resultate des Ringversuches 2008

Messresultate ARA Pfungen

Probennahmemethode Konzentration Probenbezeichnung	Gasbeutel 1		Gasbeutel 2		Absorption in Methanol		Absorption in Aceton	
	mg / m ³		mg / Nm ³		mg / Nm ³		mg / m ³	
	B1 Erstprobe	C1 Zweitprobe	B1 Erstprobe	C1 Zweitprobe	B1 Erstprobe	C1 Zweitprobe	B1 Erstprobe	C1 Zweitprobe
Tetramethylsilan	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1				
Trimethylsilanol	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1			0	0
Hexamethyldisiloxan L2	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0	0	1.7	0
Octamethyltrisiloxan L3	< 0.1	< 0.1	0.1	0.1	0	0	0	0
Decamethyltetrasiloxan L4	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.1	0	0	0
Hexamethylcyclotrisiloxan D3	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1			0	0
Octamethylcyclotetrasiloxan D4	1.3	1.3	1	1.1	1.1	0.8	3.1	2.5
Decamethylcyclopentasiloxan D5	14.9	14.6	13.9	15.9	11.0	5.7	21.1	31.8
Dodecamethylcyclohexasiloxan D6							1.1	1.0
Summe org. Si-Verbindungen	16.2	15.9	15	17.1	12.2	6.5	27.0	35.3
Mittelwert der Doppelproben	16.1		16.1		9.3		31.2	
Abweichung der Doppelproben	1%	-1%	-7%	7%	30%	-30%	-13%	13%
Korrekturfaktor (+15% bzw. +10%) für Gasbeutelmethode 1 und Absorption in Aceton (von mg/m ³ zu mg/Nm ³)	18.6	18.3					29.7	38.8
Mittelwert der Doppelproben mit Korrekturfaktor	18.5						34.3	
Mittelwert der Gasbeutelmethoden		17.3						
Abweichung der Gasbeutelmethoden		7%	-7%					

Messresultate ARA Seuzach

Probennahmemethode Konzentration Probenbezeichnung	Gasbeutel 1		Gasbeutel 2		Absorption in Methanol		Absorption in Aceton	
	mg / m ³		mg / Nm ³		mg / Nm ³		mg / m ³	
	B2 Erstprobe	C2 Zweitprobe	B2 Erstprobe	C2 Zweitprobe	B2 Erstprobe	C2 Zweitprobe	B2 Erstprobe	C2 Zweitprobe
Tetramethylsilan	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1				
Trimethylsilanol	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1			0	0
Hexamethyldisiloxan L2	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0	0	0	0
Octamethyltrisiloxan L3	< 0.1	< 0.1	0.1	0.1	0	0	0	0
Decamethyltetrasiloxan L4	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0	0	0	0
Hexamethylcyclotrisiloxan D3	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1			0	0
Octamethylcyclotetrasiloxan D4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.1	0	0
Decamethylcyclopentasiloxan D5	6	5.5	5.5	5.3	3.1	0.3	5.5	6.2
Dodecamethylcyclohexasiloxan D6							0	0
Summe org. Si-Verbindungen	6.4	5.9	6	5.8	3.7	0.4^a	5.5	6.2
Mittelwert der Doppelproben	6.2		5.9				5.9	
Abweichung der Doppelproben	4%	-4%	2%	-2%			-6%	6%
Korrekturfaktor (+15% bzw. +10%) für Gasbeutelmethode 1 und Absorption in Aceton (von mg/m ³ zu mg/Nm ³)	7.4	6.8					6.1	6.8
Mittelwert der Doppelproben mit Korrekturfaktor	7.1						6.4	
Mittelwert der Gasbeutelmethoden			6.5					
Abweichung der Gasbeutelmethoden			9%	-9%				

^a durch ein Leck in der Probennahmestelle ist vermutlich Falschluff angezogen worden und das Resultat deshalb wesentlich zu tief

Messresultate ARA Adliswil-Sihltal

Probennahmemethode Konzentration Probenbezeichnung	Gasbeutel 1		Gasbeutel 2		Absorption in Methanol		Absorption in Aceton	
	mg / m ³		mg / Nm ³		mg / Nm ³		mg / m ³	
	A1 Erstprobe	A2 Zweitprobe	A1 Erstprobe	A2 Zweitprobe	A1 Erstprobe	A2 Zweitprobe	A1 Erstprobe	A2 Zweitprobe
Tetramethylsilan	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1				
Trimethylsilanol	0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1			0	0
Hexamethyldisiloxan L2	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0	0	0.9	0
Octamethyltrisiloxan L3	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0	0.2	0	0
Decamethyltetrasiloxan L4	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.1	0.3	0	0
Hexamethylcyclotrisiloxan D3	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1			0	0
Octamethylcyclotetrasiloxan D4	1.1	1	1.3	1.6	1.9	8.6	4.2	3.2
Decamethylcyclopentasiloxan D5	6	5.9	5.9	7.5	9.2	35.4	15.0	16.8
Dodecamethylcyclohexasiloxan D6							0	0.3
Summe org. Si-Verbindungen	7.2	6.9	7.2	9.1	11.2	44.5^b	20.1	20.3
Mittelwert der Doppelproben	7.1		8.2				20.2	
Abweichung der Doppelproben	2%		-2%				0%	
Korrekturfaktor (+15% bzw. +10%) für Gasbeutelmethode 1 und Absorption in Aceton (von mg/m ³ zu mg/Nm ³)	8.3	7.9					22.2	22.3
Mittelwert der Doppelproben mit Korrekturfaktor	8.1						22.2	
Mittelwert der Gasbeutelmethoden			8.1					
Abweichung der Gasbeutelmethoden			0%					

^b ungewöhnlich hoher Verlust an Methanol in der ersten Gaswaschflasche

Anhang 5**Resultate der Gasanalysen auf zusätzliche Inhaltsstoffe**

Inhaltsstoffe	ARA Dübendorf-Neugut	ARA Pfungen Mi, 9.9.09		Einheit	Bestimmungsgrenze
	Di, 25.8.09	Vor AK-Filter	Nach AK-Filter		
Hauptkomponenten					
Methan	68.8	66.2	66.6	Vol%	0.1
Kohlendioxid	26.9	32.7	32.9	Vol%	0.1
Sauerstoff	1.8	0.4	0.2	Vol%	0.1
Stickstoff	2.5	0.7	0.3	Vol%	0.1
Argon	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	Vol%	0.1
Anorganische Spurengase					
Ammoniak	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	1
Schwefelwasserstoff	250	2.6	1.4	mg/m ³	1
Halogenierte Kohlenwasserstoffe					
Dichloridfluormethan (F12)	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	0.1
Vinylchlorid (VC)	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	0.1
Trichlorfluormethan (F11)	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	0.1
1,1-Dichlorethen	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	0.1
Dichlormethan	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	0.1
1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan (F113)	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	0.1
trans-1,2-Dichlorethen	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	0.1
1,1-Dichlorethan	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	0.1
cis-1,2-Dichlorethen	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	0.1
Trichlormethan (Chloroform)	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	0.1
1,2-Dichlorethan	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	0.1
1,1,1-Trichlorethan	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	0.1
Tetrachlormethan	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	0.1
Trichlorethen (TRI)	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	0.1
Tetrachlorethen	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	0.1
Aromatische Kohlenwasserstoffe, BTEX					
Benzol	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	0.1
Toluol	2.8	6.9	0.1	mg/m ³	0.1
Ethylbenzol	u.d.B.	0.2	u.d.B.	mg/m ³	0.1
m-/p-Xylol	u.d.B.	0.3	u.d.B.	mg/m ³	0.1
o-Xylol	u.d.B.	0.1	u.d.B.	mg/m ³	0.1
i-Propylbenzol (Cumol)	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	0.1
n-Propylbenzol	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	0.1
1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen)	u.d.B.	0.1	u.d.B.	mg/m ³	0.1
1,2,4-Trimethylbenzol (Pseudocum.)	u.d.B.	0.4	u.d.B.	mg/m ³	0.1

1,2,3-Trimethylbenzol (Hemellitot)	u.d.B.	0.1	u.d.B.	mg/m ³	0.1
m- + p-Ethyltoluol	u.d.B.	0.3	u.d.B.	mg/m ³	0.1
o-Ethyltoluol	u.d.B.	0.1	u.d.B.	mg/m ³	0.1
i-Propyltoluol	88.5	0.3	u.d.B.	mg/m ³	0.1
Pinen	20.2 *	1	u.d.B.	mg/m ³	0.1
Limonen	1.4	0.5	u.d.B.	mg/m ³	0.1
Kohlenwasserstoffe					
n-Pentan	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	0.1
n-Hexan	0.2	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	0.1
n-Heptan	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	0.1
n-Octan	0.9	1.3	u.d.B.	mg/m ³	0.1
n-Nonan	0.4	1.4	u.d.B.	mg/m ³	0.1
n-Decan	0.7	5	u.d.B.	mg/m ³	0.1
n-Undecan	0.3	5	u.d.B.	mg/m ³	0.1
n-Dodecan	u.d.B.	2.2	u.d.B.	mg/m ³	0.1
n-Tridecan	u.d.B.	0.5	u.d.B.	mg/m ³	0.1
Siliziumverbindungen					
Tetramethylsilan	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	0.1
Trimethylsilanol	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	0.1
Hexamethyldisiloxan (L2)	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	0.1
Octamethyltrisiloxan (L3)	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	0.1
Decamethyltetrasiloxan (L4)	u.d.B.	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	0.1
Hexamethylcyclotrisiloxan (D3)	0.1	u.d.B.	u.d.B.	mg/m ³	0.1
Octamethylcyclotetrasiloxan (D4)	1.5	0.7	u.d.B.	mg/m ³	0.1
Decamethylcyclopentasiloxan (D5)	30.5	18.9	0.4	mg/m ³	0.1
Summenparameter					
Summe org. Siliziumverbindungen	32.1	19.6	0.4	mg/m ³	berechnet
Summe Silizium	12.2	7.5	0.2	mg/m ³	berechnet
Summe Chlor	0	0	0	mg/m ³	berechnet
Summe Fluor	0	0	0	mg/m ³	berechnet

* es sind noch andere Terpene (mind. beta-Pinen) vertreten