

DISS. ETH NO. 21270

**SILOXANES:
EMISSIONS, PROPERTIES AND ENVIRONMENTAL FATE**

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH ZURICH)

presented by

Andreas Buser

Dipl. Umwelt-Natw. ETH Zurich

born on December 14, 1978

citizen of Langenbruck BL

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Konrad Hungerbühler, examiner

PD Dr. Martin Scheringer, co-examiner

Prof. Dr. Kristopher McNeill, co-examiner

2013

Summary

Siloxanes are a large and diverse group of chemical compounds that consist of a backbone of alternating silicon and oxygen atoms, with side chains on the silicon atoms, which are usually alkyl groups. Cyclic and linear dimethylsiloxanes are widely used as intermediates in the production of silicones and as solvents or carriers in personal-care, household and cleaning products. In fact, octamethylcyclotetrasiloxane (D_4), decamethylcyclopentasiloxane (D_5) and hexamethyldisiloxane (M_2) are high production volume chemicals (> 1000 tonnes per year) in the European Union. Oligomeric dimethylsiloxanes possess a rather unusual combination of physicochemical properties, including both hydrophobicity and volatility. Siloxanes, namely the three cyclic dimethylsiloxanes D_4 , D_5 and D_6 (dodecamethylcyclohexasiloxane), have come under increasing scrutiny by environmental scientists in recent years due to their persistence in the environment and their bioaccumulation potential.

The first study focused on local emissions of D_5 and D_6 that are used and continuously released to air in thousands of tonnes globally. We present measurements in air for two sites in Zurich, one located in the city center and the other on a nearby hill. Concentrations of D_5 and D_6 during the eight-day sampling

campaign in January and February 2011 ranged from 100 to 650 ng m⁻³ and from 10 to 79 ng m⁻³, respectively. Concentrations at the hill site were on average three times lower. These values are among the highest levels of D₅ and D₆ reported in literature. This finding may be interpreted as a result of the urban environment and especially the meteorological conditions during the sampling campaign. We therefore waited for a period with a temperature inversion, i.e. cold air near the surface underlying a layer of warmer air. Such conditions hinder vertical mixing and contaminants emitted near the surface are accumulated underneath the capping inversion. We used a multimedia environmental chemical fate model parameterized for the region of Zurich to interpret the levels and time trends in the concentrations and to back-calculate the emission rates of D₅ and D₆ from the city of Zurich. The average emission rates obtained for D₅ and D₆ are 120 kg d⁻¹ and 14 kg d⁻¹, respectively. This corresponds to per-capita emissions of 0.3 g capita⁻¹ d⁻¹ for D₅ and 0.04 g capita⁻¹ d⁻¹ for D₆. The D₅ emission rate found for Zurich compares well with estimates derived from data on the D₅ consumption in Canada and from scaling up release measurements from individual buildings. It is, however, higher by one order of magnitude than the estimate based on Swiss market data on the use of D₅ in deodorant products.

The second study dealt with the physicochemical property data of linear and cyclic dimethylsiloxanes as well as their mono- and dihydroxylated analogues. We computed the vapor pressure, the water solubility and the partition coefficients between air, water and octanol using three different methods, namely EPI Suite, the SPARC Online Calculator and COSMO*therm*. The results for the homologous series of siloxane oligomers, derived using the three computational methods, generally show decent qualitative and rather limited quantitative agreement in the estimated trends. Poorest cases are the contrary trends found for the air–water partition coefficient of cyclic dimethylsiloxanes and large discrepancies in estimated values for compounds that can form intramolecular hydrogen bonds. It needs to be emphasized that the differences in the estimated air–water and octanol–water partition coefficients of D₄, D₅ and D₆ are low compared to ranges of reported empirical data, which span over two to four orders of magnitude. This finding highlights the challenges in experimentally determining accurate physicochemical data of dimethylsiloxanes. In a separate case study, we investigated the effect of the reaction of D₄ with OH radicals in the atmosphere on the substance properties and their associated impact on the environmental fate.

The third study was an initiative of the SETAC Exposure Modeling Advisory Group. Since multimedia mass balance models used in a regulatory context have become increasingly

comprehensive, reliable and accepted, we perceived that there is a need to recognize and adopt principles of good modeling practice. We proposed six principles that are practicable, and we believe that if adopted would ensure that multimedia models used in a decision-making context are applied with transparency and adherence to accepted scientific principles.

There are still open questions and needs for further research. The lack of substance property and monitoring data for transformation products of dimethylsiloxanes impedes hazard and risk assessment. A similar drawback exists for other siloxanes, where emission data are additionally missing.

Zusammenfassung

Siloxane sind eine grosse und vielfältige Substanzklasse, denen ein Rückgrat von sich abwechselnden Silicium- und Sauerstoffatomen gemein ist. Die Siliciumatome tragen dabei Seitenketten, welche meist Alkylgruppen sind. Cyclische und lineare Dimethylsiloxane werden vielseitig verwendet, beispielsweise als Intermediate in der Herstellung von Siliconen und als Lösungsmittel bzw. Carrier in Körperpflege-, Haushalts- und Reinigungsmitteln. Octamethylcyclotetrasiloxan (D_4), Decamethylcyclopentasiloxan (D_5) und Hexamethyldisiloxan (M_2) sind in der Europäischen Union sogenannte *High Production Volume Chemicals* (> 1000 Tonnen pro Jahr). Oligomere Dimethylsiloxane zeichnen sich durch eine aussergewöhnliche Kombination von physikochemischen Stoffeigenschaften aus, insbesondere der Hydrophobizität und der gleichzeitigen Flüchtigkeit. Siloxane, namentlich die drei cyclischen Dimethylsiloxane D_4 , D_5 und D_6 (Dodecamethylcyclohexasiloxan), sind in den vergangenen Jahren aufgrund ihrer Langlebigkeit in der Umwelt und ihrem Bioakkumulationspotential verstärkt in den Fokus von Wissenschaft und Behörden geraten.

Im ersten Teil der vorliegenden Dissertation geht es um lokale Emissionen von D_5 und D_6 , welche kontinuierlich und weltweit in Tausenden von Tonnen freigesetzt werden. Wir präsentieren unsere

an zwei Orten in Zürich – im Stadtzentrum und auf einem nahegelegenen Hügel – durchgeführten Luftmessungen. Während der Messkampagne im Januar und Februar 2011 bewegten sich die Konzentrationen von D_5 und D_6 im Bereich von 100 bis 650 ng m^{-3} bzw. 10 bis 79 ng m^{-3} . Dabei waren die Konzentrationen auf dem Hügel *Uetliberg* im Durchschnitt rund dreimal tiefer als im Stadtzentrum. Die Messwerte aus Zürich gehören zu den höchsten bisher in Aussenluft gemessenen D_5 - und D_6 -Konzentrationen, was durch die städtische Umgebung und insbesondere die meteorologischen Gegebenheiten während der Messkampagne erklärt werden kann. Wir warteten nämlich eine Periode mit einer Temperaturinversion, also kalte Luft zwischen Boden und einer darüberliegenden wärmeren Luftschicht, ab. Unter solchen Bedingungen ist die vertikale Mischung der Luft eingeschränkt, so dass sich bodennah emittierte Schadstoffe innerhalb der Grenzschicht anreichern. Um die gemessenen Konzentrationen und deren zeitliche Trends zu interpretieren und daraus Emissionsraten von D_5 und D_6 aus Zürich zurückzurechnen, nutzten wir ein für die Region von Zürich parametrisiertes Multikompartimentmodell für das Umweltverhalten von Chemikalien. Die erhaltenen Emissionsraten belaufen sich auf 120 kg d^{-1} für D_5 und 14 kg d^{-1} , für D_6 . Dies entspricht Pro-Kopf-Emissionsraten von 0.3 $\text{g Person}^{-1} \text{ d}^{-1}$ bzw. 0.04 $\text{g Person}^{-1} \text{ d}^{-1}$. Die für Zürich erhaltene D_5 -Emissionsrate stimmt gut mit auf Daten zum

Verbrauch in Kanada bzw. auf Messungen der Freisetzung von einzelnen Gebäuden basierten Schätzungen überein. Hingegen ist sie um eine Grössenordnung höher als die Emissionsrate, die basierend auf schweizerische Marktdaten zur Verwendung von D₅ in Deodorants abgeschätzt worden war.

Die zweite Studie behandelte die physikochemischen Substanz-eigenschaften von linearen und cyclischen Dimethylsiloxanen sowie deren mono- und disubstituierten Analogen. Mit drei unterschiedlichen Methoden, der EPI Suite, dem SPARC Online Calculator sowie COSMO*therm*, berechneten wir den Dampfdruck, die Wasserlöslichkeit und die Verteilungskoeffizienten zwischen Luft, Wasser und Octanol. Die Ergebnisse für homologe Reihen von Siloxanoligomeren zeigten bezüglich deren Trends eine passable qualitative und eine eher bescheidene quantitative Übereinstimmung. Die schlechtesten Fälle sind die konträren Trends im Luft-Wasser-Verteilungskoeffizienten von cyclischen Dimethylsiloxanen sowie die grossen Unterschiede in den Abschätzungen bei Verbindungen, welche intramolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden können. Es muss jedoch angeführt werden, dass bei den für die Luft-Wasser- und Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten von D₄, D₅ und D₆ abgeschätzten Werten die Unterschiede verglichen mit den in der Literatur verfügbaren Wertebereichen von zwischen zwei und vier Grössenordnungen verhältnismässig gering sind. Dies verdeutlicht die Schwierigkeiten, verlässliche

experimentelle Substanzeigenschaften von Dimethylsiloxanen zu ermitteln. In einer separaten Fallstudie untersuchten wir den Effekt von OH-Radikalreaktionen mit D_4 in der Atmosphäre auf die Substanzeigenschaften der Transformationsprodukte und den Einfluss auf deren Verhalten in der Umwelt.

Bei der dritten Studie handelt es sich um eine Initiative der *SETAC Exposure Modeling Advisory Group*. Da Multi-kompartimentmodelle in den letzten Jahren umfangreicher und verlässlicher geworden sind und dadurch ihre Akzeptanz grösser geworden ist, werden sie auch vermehrt in einem regulatorischen Zusammenhang eingesetzt. Wir kamen zur Auffassung, dass es gerade in diesem Zusammenhang einen Bedarf gibt, Prinzipien einer guten Modellierungspraxis festzulegen und anzuwenden. Wir einigten uns auf sechs Prinzipien, die praktikabel sind, aber aus unserer Sicht sicherstellen sollten, dass für die Gesetzgebung einbezogene Modelle transparent, reproduzierbar und unter Berücksichtigung von anerkannten wissenschaftlichen Prinzipien verwendet werden.

Es gibt in diesem Gebiet noch einige offene Fragen bzw. Forschungsbedarf. So behindert das Fehlen von Stoffeigenschaften und Messdaten in der Umwelt beispielsweise für Transformationsprodukte von Dimethylsiloxanen die Umsetzung von Gefährdungs- und Risikobewertungen dieser Verbindungen. Analoges gilt für

andere, bisher wenig beachtete Siloxane, wo zusätzlich auch Emissionsdaten fehlen.