

Chimia 49 (1995) 204–209
 © Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
 ISSN 0009–4293

Wie vollständig ist der biologische Abbau: Ermittlung und Analytik refraktärer Verbindungen am Beispiel von linearem Alkylbenzolsulfonat (LAS)

Pius Kölbener, Axel Ritter und Urs Baumann*

Abstract. Linear alkylbenzenesulfonate (LAS) is the worldwide most used synthetic surfactant. Its elimination in activated sludge goes nearly to completion. But in laboratory test systems a well primary but no total biodegradation, measured by removal of dissolved organic carbon (DOC), has been found till now. On a new test system to detect refractory organic carbon (ROC) a commercial LAS yields > 5% of ROC. With HPLC and GC/MS analysis the refractory organic compounds are determined as different isomers of sulfophenylcarboxylates and carboxylated dialkyltetralinesulfonates. Dialkyltetralinesulfonates are beside branched alkylbenzenesulfonates known impurities in commercial LAS. These impurities undergo a complete primary biodegradation in the used test system. It is estimated, that the detected refractory sulfophenylcarboxylates derived from branched alkylbenzenesulfonates and not from LAS.

The test to detect ROC effects on the base of a trickling filter, where the test substance is dissolved in a mineral salt solution and trickles over activated sludge, which is fixed on a support. Eluate derived from the trickling filter is readed with new test substrate and fed again to the filter. Readdition is repeated till the content of nondegraded parts in the eluate is high enough. Then the eluate is fed to the filter without substrate readdition as long as the remaining organic carbon in the eluate is constant. The residual DOC is called refractory.

men. Bezüglich der Nomenklatur hat es sich eingebürgert, ein LAS-Isomer mit der Position der Benzolsulfonsäure-Gruppe und der Anzahl C-Atome der Alkylkette zu bezeichnen. Zum Beispiel bezeichnet 3-C12-LAS das Molekül 3-(4-Sulfophenyl)dodecan (Fig. 2). Je nach Herstellungsart variiert die mengenmässige Isomerenverteilung [2]. Technisches LAS enthält auch Verunreinigungen, deren Gehalt wesentlich vom Herstellungsverfahren abhängt. Diese Verunreinigungen setzen sich hauptsächlich aus Dialkyltetralinsulfonaten (DATS) und nicht linearen Alkylbenzolsulfonaten (bABS = branched alkyl benzenesulfonates) zusammen

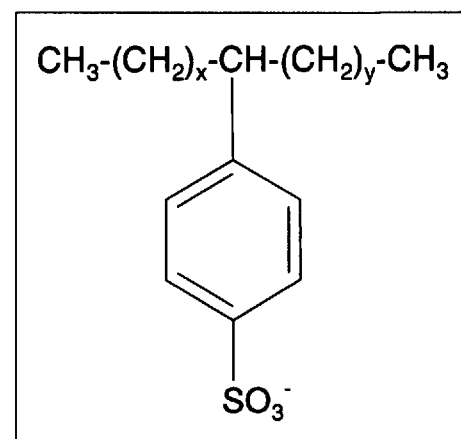


Fig. 1. Chemische Struktur von LAS. Technische Produkte enthalten ca. 20 verschiedene LAS Isomere. Dabei variiert die Anzahl der C-Atome in der Alkylkette im Bereich $7 \leq x + y \leq 10$. Die mittlere Alkylkettenlänge als mengenmässiger Durchschnitt aller Isomere besteht aus 12 C-Atomen. Die Benzolsulfonsäurefunktion kann aus herstellungstechnischen Gründen an allen Positionen der Alkylkette sitzen, nur nicht an einem terminalen C-Atom.

1. Einleitung

Mit einem weltweiten Verbrauch von 1,8 Mio. t/a ist lineares Alkylbenzolsulfonat (LAS) das am häufigsten verwendete synthetische Tensid [1]. Fig. 1 zeigt die allgemeine Struktur von LAS. Wegen der unterschiedlichen Alkylkettenlänge und der Position der Benzolsulfonsäure-Gruppe setzen sich technische LAS aus ca. vier Homologen, 20 Isomeren und einer entsprechenden Anzahl Enantiomeren zusam-

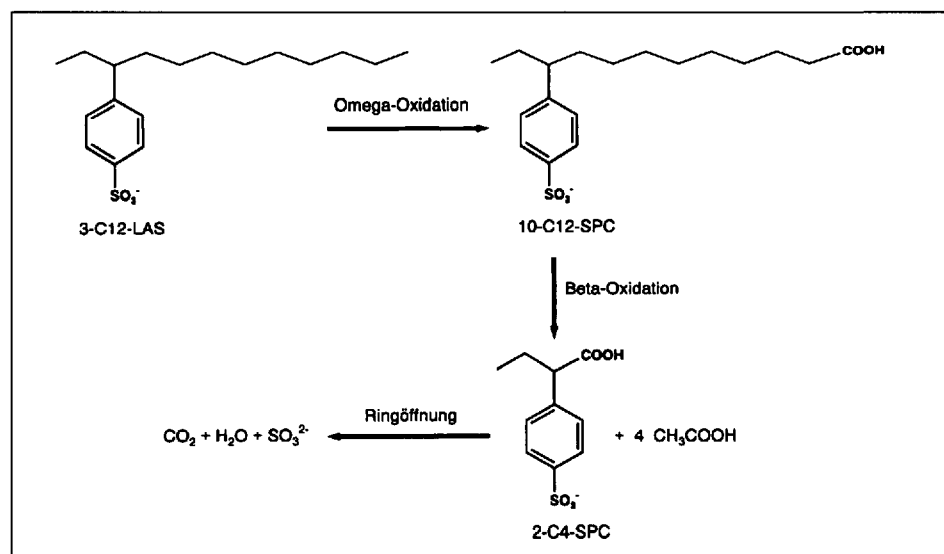


Fig. 2. Biologischer Abbauweg eines LAS Isomers. ω - und β -Oxidation sind experimentell verifiziert, während für die Ringöffnung bis heute nur theoretische Modelle formuliert wurden.

*Korrespondenz: Dr. U. Baumann
 Eidgenössische Materialprüfungs- und
 Forschungsanstalt
 Unterstrasse 11
 CH-9001 St. Gallen

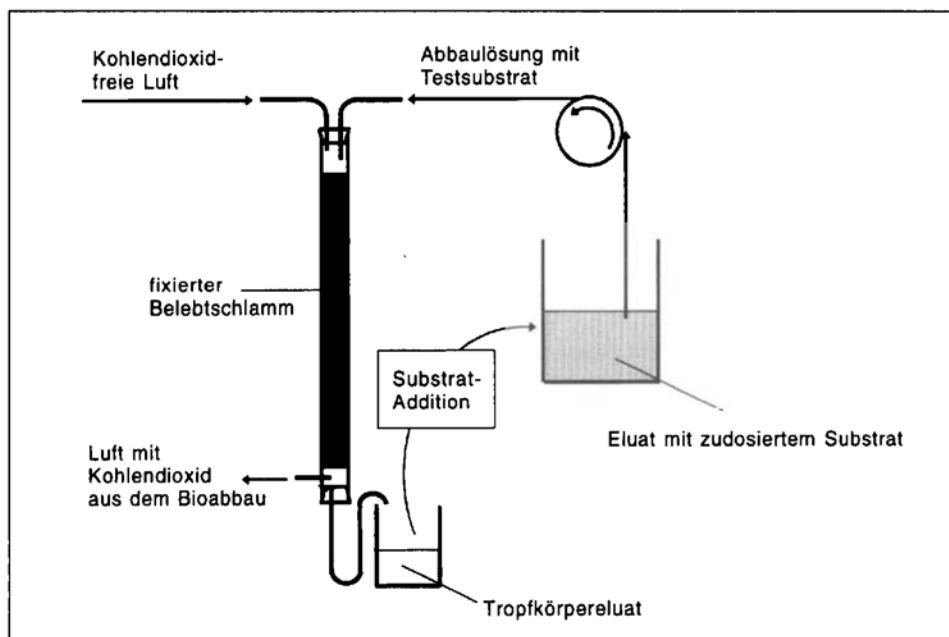


Fig. 3. Schematische Darstellung des Tests zur Erkennung von refraktärem organischem Kohlenstoff auf der Basis des Labortropfkörpers

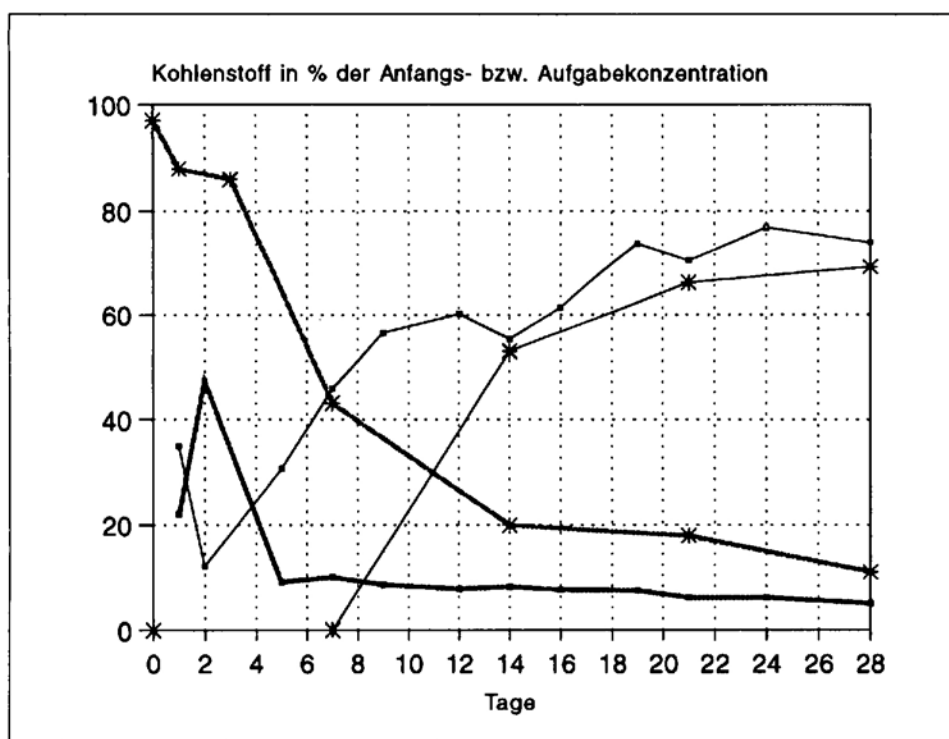


Fig. 4. Biologischer Abbau eines technischen LAS im statischen OECD-Test 302B (*) und im Labortropfkörper (■). Dicke Linien: verbleibender DOC; dünne Linien: CO₂-Produktion. Im OECD-Test 302B werden 0,2 g TS Biomasse/l mit einer Substratkonzentration von 50 mg DOC/l verwendet (vgl. vorausgehenden Artikel). Im Tropfkörperexperiment wird mit 1,5 g TS festsitzender Biomasse und einer Substratkonzentration von 100 mg DOC/l gearbeitet. Als Biomasse diente in beiden Experimenten Belebtschlamm aus der Kläranlage Zürich-Werdhölzli.

[3]. In Anbetracht der grossen Verbrauchsmengen überrascht es nicht, dass das ökologische Verhalten von LAS schon vielfach untersucht wurde [4][5]. Da wie alle Inhaltstoffe von Reinigungs- und Waschmitteln auch LAS nach dem Gebrauch über das Abwasser entsorgt wird, ist das Abbauverhalten in Kläranlagen von besonderem Interesse. Die in verschiedenen Kläranlagen festgestellten LAS-Eliminationen betragen in den meisten Fällen > 98% [6-8]. Bei solchen Untersuchungen wurde aber nur der Primärabbau, d.h., das Verschwinden von ursprünglichem LAS, nachgewiesen. Dieser Primärabbau

geschieht unter aeroben Bedingungen durch die ω -Oxidation einer terminalen Methylgruppe (Fig. 2). Die nachfolgende β -Oxidation wiederholt sich, bis das durch die Benzolsulfonsäuregruppe substituierte, tert. C-Atom einen weiteren Oxidationsschritt verhindert [9]. Die so entstandenen Sulfophenylcarbonsäuren (SPC) konnten in Labortestsystemen [10], in Ausläufen von Kläranlagen [11] und im Grundwasser nachgewiesen werden [12]. Für einen Totalabbau muss auf den Alkylkettenabbau der Abbau des aromatischen Ringes folgen. Dieser wurde in verschiedenen Laborexperimenten mit ¹⁴C-ring-

markierten LAS nachgewiesen (u.a. [13]). Wie dieser Abbauschritt erfolgt, ist experimentell noch nicht geklärt. Es bestehen lediglich Formulierungen theoretischer und plausibler Abbauewege, basierend auf Analogieüberlegungen aus dem geklärten Abbau von verwandten Verbindungen [9][14]. Der primäre Abbau von LAS geschieht in Labortestsystemen auch dann quantitativ, wenn der Totalabbau, gemessen als gelöster organischer Kohlenstoff (DOC), unvollständig ist (Gegenüberstellung in [5]). Ein Totalabbau von technischem LAS konnte noch nie schlüssig nachgewiesen werden. So wurde tech-

nisches LAS im OECD-Test 302B nach 28 Belüftungstagen, bei einer Mineralisation von knapp 70%, zu knapp 90% abgebaut (DOC Analytik; vgl. Fig. 5 im Beitrag von Baumann und Kölbener 'Darf ein Produkt über das Abwasser entsorgt werden?'). Es stellt sich nun die Frage, ob die verbleibenden Verbindungen persistent sind. Welche chemischen Verbindungen verbergen sich hinter diesen gut 10% nicht abgebautem organischem Kohlenstoff? Um diese Fragen zu klären, wurde ein Testsystem zur Erkennung von refraktärem organischem Kohlenstoff (ROC = Refractory Organic Carbon) entwickelt, das im folgenden vorgestellt wird. Um Hinweise über die chemische Struktur der refraktären Verbindungen aus dem LAS-Abbau zu erhalten, wurden HPLC und GC/MS Analysen durchgeführt.

2. Abbauexperimente mit LAS

2.1. Biologischer Abbau im Labortropfkörper

Basis für den Test zur Erkennung von refraktärem organischem Kohlenstoff (ROC-Test) ist ein Labortropfkörper (Fig. 3). Jedem ROC-Test geht ein biologisches Abbauexperiment auf dem Labortropfkörper voraus. Dabei wird Belebtschlamm

auf einem Polyesterflies fixiert und in eine 1 m lange Glasröhre gebracht. Anschliessend wird die Glasröhre oben und unten mit Stopfen verschlossen, welche zwei Ein- bzw. Ausgänge enthalten. Die zu testende Substanz wird in einer mineralischen Nährsalzlösung gelöst und langsam auf das obere Ende des Tropfkörpers getropft. Die Flussgeschwindigkeit wird dabei so eingestellt, dass die Kontaktzeit mit der Biomasse ca. 5 h beträgt, was der mittleren Verweilzeit in einem Belebtschlammbecken einer Kläranlage entspricht. Die Biomasse wird von oben her mit einem konstanten Strom CO₂-freier Luft gespiesen. Am unteren Ende wird die austretende Luft und das Tropfkörpereluat in bestimmten Zeitintervallen auf CO₂ bzw. DOC analysiert. Die Messwerte werden um jene eines untersuchten Blindtropfkörpers korrigiert. Dem Blindtropfkörper wird nur eine mineralische Nährsalzlösung ohne organische Verbindungen zugeführt. Die Methode ist publiziert [15] und wurde schon zur Lösung vieler Problemstellungen herangezogen [16-18], darunter auch zur Untersuchung von LAS [19]. In Fig. 4 sind die Abbaukurven von technischem LAS im Labortropfkörper denjenigen aus dem statischen Versuch OECD 302B gegenübergestellt. Sowohl die Mineralisations- als auch die DOC-

Kurve belegen, dass im Tropfkörper stärkere Abbaubedingungen herrschen. Dies gilt sowohl für die Endwerte nach 28 Tagen, als auch für die Kinetik. Die nicht abgebauten Anteile wurden im Tropfkörperexperiment auf 7% verringert. Demzufolge sind die im OECD-Test 302B verbleibenden 10% nicht persistent und es stellt sich nun die Frage ob unter stärkeren Bedingungen ein vollständiger Bioabbau eintritt. Der ROC-Test sollte darauf Antwort geben.

2.2. Test zur Erkennung von refraktärem organischem Kohlenstoff (ROC-Test)

Sobald der DOC im Eluat des Tropfkörpers konstante Werte annimmt, wird ca. 1 l dieses Eluats gesammelt. Dem Eluat wird neu Substrat in einer Konzentration von 100 mg DOC/l zudosiert und, falls notwendig, der pH frisch eingestellt (Fig. 3). Diese Lösung dient nun erneut als Abbaulösung und wird dem Tropfkörper zugeführt. Das Eluat wird erneut gesammelt. Die im Tropfkörpereluat anfallenden, nicht abgebauten Anteile an DOC verdoppeln sich unter diesen Bedingungen, sofern sie persistent sind. Dem gesammelten Eluat wird erneut Substrat in einer Konzentration von 100 mg DOC/l zudosiert und diese Lösung wird wieder dem Tropfkörper zugeführt, das Eluat gesammelt, worin sich der verbleibende DOC, sofern persistent, verdreifacht hat. Dies wird so viele Male durchgeführt bis sich die nicht abgebauten Anteile in genügender Konzentration im Eluat angereichert haben. Diese Phase des Abbauexperimentes nennen wir die Additionsphase. In der nun folgenden Recyclerphase wird das Eluat ohne neue Zudosierung von Substrat dem Tropfkörper zugeführt und nach dem Tropfkörperdurchlauf wieder gesammelt, wieder als Abbaulösung zugeführt usw. bis der DOC im Eluat konstant ist. Auf diese Weise werden äusserst drastische Abbaubedingungen erreicht. Die im Tropfkörperexperiment nicht abgebauten organischen Moleküle sind in der Recyclerphase die einzige verfügbare Kohlenstoff-, d.h. Energiequelle für den Belebtschlamm. Den unter diesen Bedingungen verbleibenden Anteil an DOC bezeichnen wir als refraktär. Wie schon im Tropfkörperabbauexperiment, so wird auch im ROC-Test ein Blindexperiment durchgeführt. Alle ermittelten Werte werden um die Blindwerte korrigiert. Die Abbauermethode mit dem dazugehörigen mathematischen Auswerteverfahren werden in [20] ausführlich diskutiert.

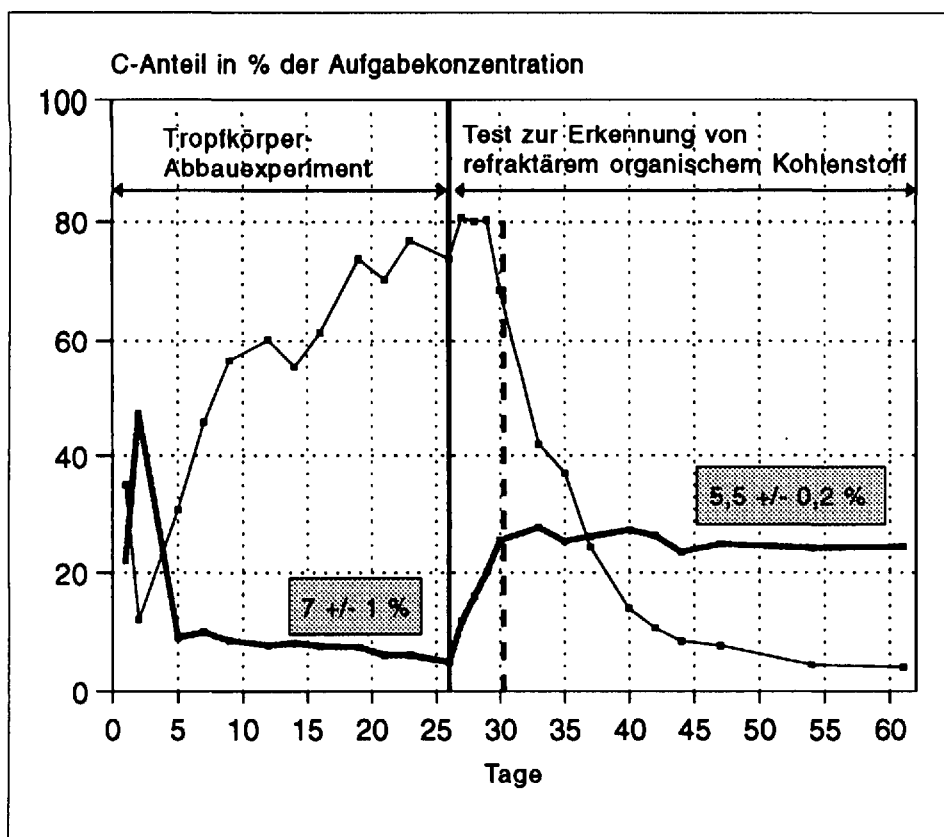


Fig. 5. Biologischer Abbau eines technischen LAS im Tropfkörperexperiment und im Test zur Erkennung von refraktärem organischem Kohlenstoff. Dicke Linie: DOC; dünne Linie CO₂-Produktion. Die gestrichelte Linie trennt die Additions- von der Recyclerphase.

Fig. 5 zeigt die Abbaukurve eines technischen LAS im Tropfkörper und im ROC-Test. Das Tropfkörperabbauexperiment

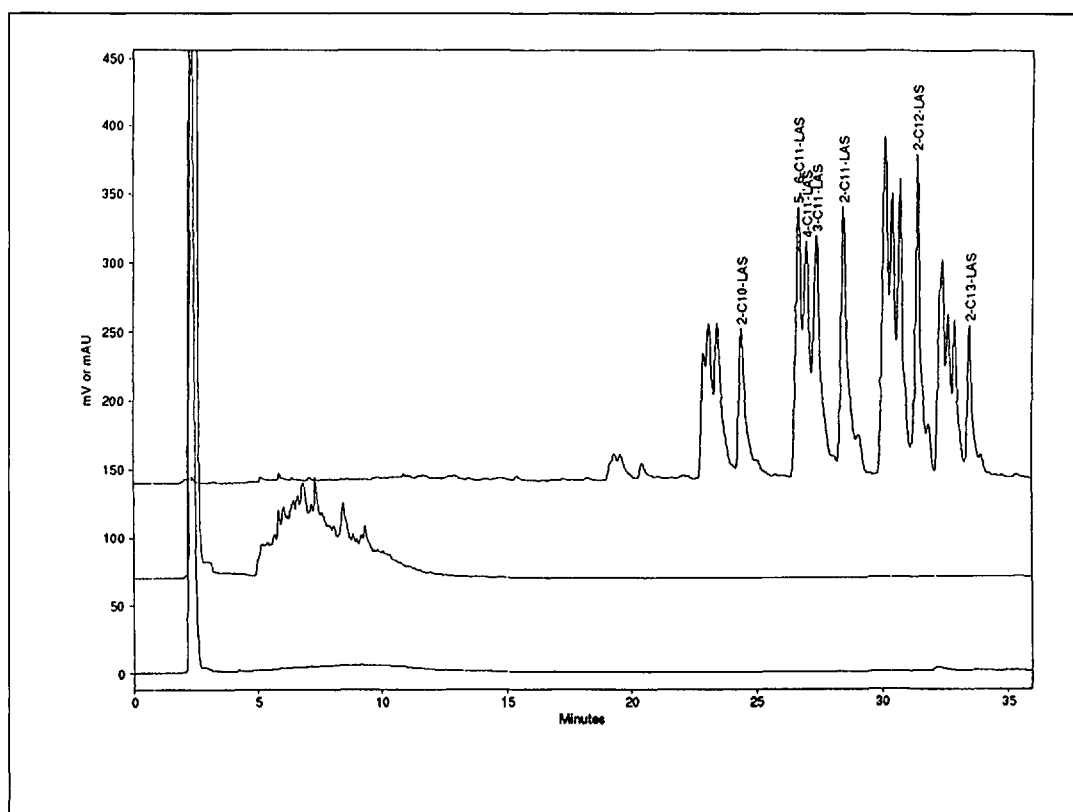


Fig. 6. HPLC-Chromatogramm von technischem LAS (oben; Abbaulösung 100 mg DOC/l), von ROC-Eluat aus dem LAS-Abbau (Mitte; 36,0 mg DOC/l) und von Blindeluat aus dem ROC-Test (unten; 11,4 mg DOC/l). Reversed Phase Chromatographie auf einer C18-Festphase. Eluiert wurde mit einem Wasser/Acetonitril Gradient in der Gegenwart von Natriumperchlorat und Perchlorsäure bei pH 2. Detektiert wurde durch UV-Absorption bei 225 nm. Injiziert wurde je 200 µl der membranfiltrierten Lösung.

ergibt 7% nicht abgebauten DOC bei einer Mineralisation von ca. 70%. Mit der Additionsphase nehmen die nichtabgebauten Anteile an DOC im Eluat zu, während der Mineralisationsgrad konstant bleibt. Vier LAS-Zudosierungen wurden durchgeführt. In der auf die Additionsphase folgende Recyclierphase bricht die CO₂-Produktion zusammen und gleicht sich dem Blindwert an. Der gemessene, mittlere DOC-Wert liegt nach dem ROC-Test mit 5,5% leicht unter demjenigen des Tropfkörperabbauxperiments. Zur Ermittlung des Resultats wird der gemessene DOC im ROC-Eluat um den Blindwert korrigiert und prozentual zur totalen Menge des eingesetzten LAS-Kohlenstoffs ausgedrückt. Das verwendete technische LAS führte durch den biologischen Abbau zu 5,5% refraktärem organischen Kohlenstoff.

Mit dem hier beschriebenen Verfahren wurden technische LAS aus unterschiedlichen Herstellungsverfahren untersucht [20]. Dabei variierten die Mengen an ROC je nach Herstellungsverfahren von 3–14%. Das bedeutet, dass der auftretende ROC produktabhängig war, was auf die unterschiedlichen Anteile an Verunreinigungen in den technischen Produkten zurückgeführt wurde.

3. Analytik

Summenparameter wie der DOC haben den Vorteil mit relativ geringem Auf-

wand viele Verbindungen zu erfassen. Der Nachteil liegt aber darin, dass mittels eines Summenparameters keine Aussage über die chemische Struktur der gemessenen Stoffe gemacht werden kann. Demzufolge kann keine Aussage darüber gemacht werden, ob sich hinter den als DOC gemessenen 5,5% ROC noch intakte LAS-Moleküle, Produkte aus dem Primärabbau oder Verunreinigungen des technischen Produkts verbergen. Daher ist es angezeigt, die erhaltenen refraktären Verbindungen genauer zu analysieren.

3.1. HPLC-Analysen

3.1.1. Experimentelles

Zur Trennung von LAS wurden schon unterschiedliche HPLC-Methoden veröffentlicht. Die Trennung mit Umkehrfestphase (RP = reversed phase) und Elution mit Wasser und Acetonitril in der Gegenwart von Natriumperchlorat haben sich mit etlichen Variationen zur LAS-Untersuchung von Wasch- und Reinigungsmitteln (u.a. [21][22]) und von Umweltproben ([u.a. [23][24]) am besten bewährt. Da die refraktären Verbindungen aus dem LAS-Abbau wegen der oxidativen Abbauschritte deutlich hydrophiler sind als LAS selbst, wurden sie mit den üblichen in der Literatur für LAS beschriebenen Trennsystemen gleich mit der Lösungsmittelfront eluiert. Um eine bessere Retardierung zu erhalten, wurde die wässrige Lösung mit Perchlorsäure auf pH 2 eingestellt. Mit diesem Eluent waren alle Carbonsäurefunktionen protoniert.

Für die HPLC-Analyse wurde eine ODS II (Spherisorb) Trennsäule mit den Abmessungen 250 x 4,6 mm und einer Partikelgröße von 5 µm verwendet. Der wässrige Eluent A enthielt 0,10

mol/l NaClO₄ und 0,01 mol/l HClO₄. Als organischer Eluent B diente Acetonitril. Folgender Gradient wurde für die Elution verwendet: von 0–8 min linear von A/B 100:0% zu 64:36% und 5 min isokratisch gehalten; anschließend während 11 min linear zu 55:45% und 1 min isokratisch gehalten; während weiteren 10 min linear zu 22:78%. Detektiert wurde durch UV-Absorption bei 225 nm.

3.1.2. Resultate und Diskussion

In Fig. 6 ist ein Chromatogramm eines technischen LAS abgebildet. Die verschiedenen LAS-Isomeren sind gut ersichtlich und es zeigt sich, dass die Retentionszeit mit der Alkylkettenlänge zunimmt. Innerhalb der gleichen Kettenlänge eluiert das 2-Isomer am langsamsten. Die Elution wird aber mit zunehmender Verschiebung der Benzolsulfonsäure in die Mitte der Alkylkette schneller. Die refraktären Verbindungen retardieren deutlich schwächer auf der RP-18 Trennsäule als LAS, was deren deutlich polareren Charakter belegt. Die Vielzahl der verschiedenen Abbauprodukte übersteigt die Anzahl an eingesetzten LAS-Isomere bei weitem. Im Eluat des Blindversuchs wurden ausser dem starken Signal bei ca. 2,5 min keine Verbindungen detektiert. Das in den Eluaten auftretende Signal bei 2,5 min konnte als Nitrat (Nitrifikation) identifiziert werden. Chromatogramme von LAS Tropfkörper Abbaueluaten zeigen nur schwache Unterschiede zu den entsprechenden Eluaten des ROC-Tests. Mittels HPLC ist somit kein Unterschied zwischen den nicht abgebauten organischen Stoffen aus dem einfachen Tropfkörperexperiment und den refraktären Verbindungen aus dem ROC-Test festzustellen. In beiden Eluaten ist kein ursprüngliches LAS mehr vorhanden. Bereits nach 5 Tagen wurden die LAS-Moleküle im Tropfkörperexperiment vollständig eliminiert. Der Primärabbau geschieht also rasch und quantitativ.

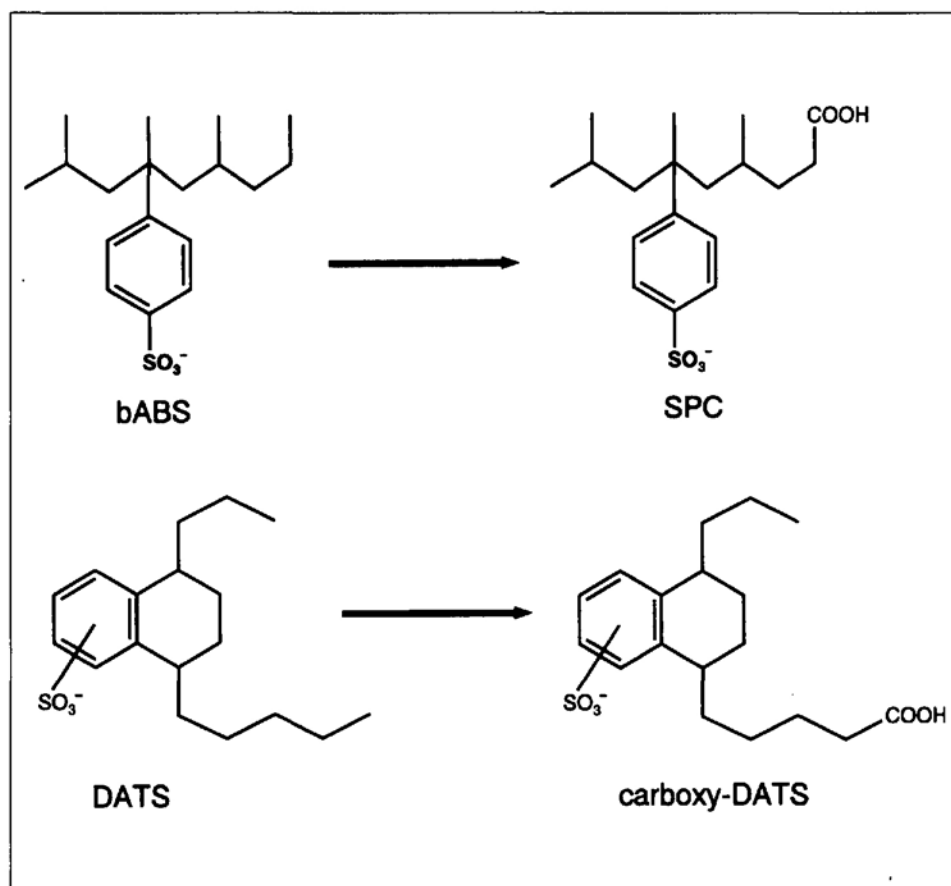


Fig. 7. Verzweigtes Alkylbenzolsulfonat bABS, ein Dialkyltetralinsulfonat DATS und deren primäre Abbauprodukte

3.2. GC/MS-Analysen der refraktären Verbindungen

3.2.1. Experimentelles

Um Hinweise über die chemische Struktur der vielen Abbauprodukte zu erhalten, wurden GC/MS-Untersuchungen durchgeführt. Die stark hydrophilen Moleküle können wegen ihrer geringen Flüchtigkeit als solche gaschromatographisch nicht aufgetrennt werden. Daher war eine Derivatisierung der refraktären Verbindungen nötig. Eine geeignete Derivatisierungsmethode mit nachfolgender GC/MS-Analyse wurde von Trehy zum Nachweis von LAS und DATS in Umweltkompartimenten entwickelt [25] und konnte von Field *et al.* erfolgreich auf Abbauprodukte von diesen Molekülen angewendet werden [12]. Bei dieser Methode werden Carbonsäure- und Sulfonsäurefunktionen mit Trifluoroethanol verestert. Durch die Veresterung verlieren die Moleküle ihren ionischen Charakter und werden leichter flüchtig, was die Trennung auf dem GC ermöglicht. Die Verwendung von 2,2,2-Trifluoroethanol machte eine MS-Detektion mit negativer chemischer Ionisation (NCI) möglich. Die Fluoratome stabilisieren dabei die negative Ladung. Ein Vorteil der NCI gegenüber der Elektronen Ionisation (EI) besteht in der Detektion der Molekülmasse mit geringer Fragmentierung. Dies vereinfacht die Zuordnung unbekannter Verbindungen.

Die im ROC-Eluat anfallenden refraktären Verbindungen mussten vor der Derivatisierung angereichert werden. Dazu wurden 25 ml auf pH 2 eingestelltes ROC-Eluat langsam über eine

Tab. 1. Proz. Anteile refraktärer Verbindungen aus dem biologischen Abbau eines technischen LAS. Die angegebenen m/z -Werte für $[M]^-$ dienen neben den $[M - 99]^-$ und $[M - 100]^-$ zur Identifizierung. Die aufgeführten m/z -Werte entsprechen den mit 2,2,2-Trifluoroethanol veresterten Derivaten.

Anzahl nicht aromatischer Kohlenstoffe	Monocarboxylierte Sulfophenylcarbonsäuren SPC		Dicarboxylierte Sulfophenylcarbonsäuren SP-2C		Monocarboxylierte Dialkyltetralinsulfonate DATS-C		Dicarboxylierte Dialkyltetralinsulfonate DATS-2C	
	$[M]^-$ m/z	Anteil aller TIC-Signale [%]	$[M]^-$ m/z	Anteil aller TIC-Signale [%]	$[M]^-$ m/z	Anteil aller TIC-Signale [%]	$[M]^-$ m/z	Anteil aller TIC-Signale [%]
C ₃	394		506		-		-	
C ₄	408	15,0	520	0,5	-		-	
C ₅	422	15,2	534	0,6	-		-	
C ₆	436	3,7	548		434	6,3	546	
C ₇	450	2,5	562		448	1,3	560	
C ₈	464	3,1	576		462	0,3	574	3,6
C ₉	478	1,2	590	2,2	476	12,6	588	
C ₁₀	492		604		490		602	
C ₁₁	506	2,1	618		504	2,3	616	
C ₁₂	520		632		518		630	
C ₁₃	534		646		532	3,6	644	

Festphasenextraktionssäule getropft. Als Festphase diente ein hochporöses, wenig polares, leicht hydrophiles Adsorberharz auf der Basis von Polystyroldivinylbenzol (Chromabond HR-P; Machery-Nagel, Oensingen). Die Festphase wurde mit Tetrahydrofuran, Methanol, demineralisiertem Wasser und 0,01M Salzsäure vorbehandelt. Die refraktären Verbindungen wurden mit Tetrahydrofuran und Methanol von der Festphase extrahiert. Mit HPLC-Untersuchungen wurde sichergestellt, dass die Extraktion quantitativ verläuft. Nach dem Trocknen des Extrakts am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand, wie oben erwähnt, nach den Literaturangaben [25] umgesetzt.

3.2.2. Resultate und Diskussion

Aufgrund der Arbeiten von Field et al. [12] und Überlegungen zum biologischen Abbau [4] wurde der ROC aus dem LAS-Abbau auf mono- und dicarboxylierte SPC's sowie mono- und dicarboxylierte DATS untersucht (Fig. 7). Zur Identifizierung dienten neben der Molekülmasse [M]⁻, die Fragmente [M - 99]⁻ und [M - 100]⁻ (Tab. 1). Die Fragmente m/z 99 bzw. 100 entsprechen dem deprotonierten bzw. protonierten Trifluoroethanol. Ein weiteres deutliches Fragment ist [CF₃CH₂OSO₂]⁻ mit m/z 163. Dieses Fragment erscheint bei allen geprüften aromatischen Sulfonsäuren. Auf eine Quantifizierung mit diesem Fragment musste aber wegen schlechter Reproduzierbarkeit und mangels verfügbarer Standardsubstanzen verzichtet werden.

Die GC/MS-Analysendaten wurden folgendermassen interpretiert. Jedem GC-Signal wurde, sofern möglich, aufgrund der Massenspektren (Tab. 1) eine Verbindung zugeordnet. Die Fläche des aus dem Totalionenstrom (TIC) resultierenden Signals wurde als relative Menge zu allen detektierten Verbindungen interpretiert. Daraus ergeben sich die in Tab. 1 und summarisch in Tab. 2 angegebenen prozentualen Anteile der einzelnen Verbindungen. Die refraktären Verbindungen aus dem LAS-Abbau beinhalten hauptsächlich monocarboxylierte SPC's und monocarboxylierte DATS. Dicarboxylierte SPC's und DATS machen nur einen verschwindend kleinen Anteil aus. Wie an anderer Stelle diskutiert [20], gibt es gute Hinweise darauf, dass die LAS vollständig abgebaut werden, so dass es sich bei den hier detektierten SPC's um Abbauprodukte aus verzweigten Alkylbenzolsulfonaten handeln dürfte (Fig. 7). Aufgrund der Molekülmasse lassen sich weder LAS von bABS, noch die linearen von den verzweigten SPC's unterscheiden. Dies gilt auch für die DATS und seine carboxylierten Abbauprodukte. Über die Linearität der Alkylkette kann somit aufgrund der Massenspektren nichts schlüssiges ausgesagt werden. Ein Hinweis, dass die gefundenen SPC's eine verzweigte Alkylkette enthalten, ist mit dem Auftreten von ca. 15% C₄-SPC gegeben (Tab. 1). Unter Einbezug der Tatsache, dass die Alkylkette der LAS und der bABS nie in der 1-Position substituiert ist, sind von C₄-SPC zwei lineare Isomere denkbar, die 2- und die 3-(4-Sulfofenyl)butansäure. Von diesen beiden Verbindungen konnte der biologische Totalabbau im Tropfkörper nachgewiesen werden [19]. Demzufolge dürften die detektierten C₄-SPC's eine verzweigte Alkylkette enthalten. Somit handelt es sich bei den detektierten C₄-SPC's aller Wahrscheinlichkeit nach um 2-Methyl-2-(4-sulfofenyl)propionsäure.

Tab. 2. Verbindungen aus dem ROC von technischem LAS, die mit GC/MS bestimmt wurden. Die proz. Anteile wurden aufgrund der Flächen aus dem Totalionenstrom (TIC) Chromatogramm berechnet. Die durchschnittliche Anzahl nicht aromatischer Kohlenstoffatome berechnete sich aus den relativen Grössen der TIC-Signale zueinander innerhalb der Verbindungsklasse.

Verbindungsklasse	Anteil [%]	Durchschnittliche Anzahl nicht aromatischer Kohlenstoffatome
SPC	42,8	C _{5,5}
SP-2C	3,3	C _{7,5}
DATS-C	26,4	C _{8,9}
Unbekannt mit -SO ₃ ⁻	19,0	-
Unbekannt	4,9	

Wie schon im HPLC Chromatogramm, so konnten auch mit der GC/MS-Analyse kein LAS mehr detektiert werden. Auch wurden keine DATS im ROC-Eluat gefunden. Demzufolge unterliegen auch die DATS im ROC-Test einem vollständigen Primärabbau.

Etwas weniger als ein Viertel aller TIC-Signale konnten keiner Verbindung zugeordnet werden, davon enthalten aber 19% eine Sulfonsäuregruppe, die am Auftreten des Signals m/z 163 erkannt wurde.

4. Schlussfolgerungen

Der biologische Abbau von technischem LAS führt im Test zur Erkennung von refraktärem organischen Kohlenstoff zu Verbindungen, die auch unter drastischen Bedingungen vom Belebtschlamm nicht weiter abgebaut werden. Mit HPLC und GC/MS-Analysen wurde gezeigt, dass es sich bei den refraktären Komponenten um primäre Abbauprodukte aus Verunreinigungen von technischen LAS handelt. Solche primären Abbauprodukte wurden schon im Ausfluss von Kläranlagen und im Grundwasser gefunden [12]. Dies belegt die Relevanz der mit dem ROC-Test evaluierten Daten.

Eingegangen am 10. Februar 1995

[1] P. Berth, P. Jeschke, *Tenside Surfactants Deterg.* **1989**, 26, 75.
 [2] J.C. Drozd, W. Gorman, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, 65, 398.
 [3] A. Moreno, J. Bravo, J.L. Berna, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, 65, 1000.
 [4] R.D. Swisher, 'Surfactant Biodegradation', 2nd edn., M. Dekker, New York - Basel, 1987.
 [5] H.A. Painter, 'Anionic Surfactants', in 'The Handbook of Environmental Chemistry', Ed. O. Hutzinger, Springer-Verlag, Berlin, 1992, Vol. 3, Part F, S. 1.

[6] W. Giger, A.C. Alder, P.H. Brunner, A. Marcomini, H. Siegrist, *Tenside Surfactants Deterg.* **1989**, 26, 95.
 [7] P. Schöberl, H. Klotz, R. Spilker, L. Nitschke, *Tenside Surfactants Deterg.* **1994**, 31, 243.
 [8] D.C. McAvoy, W.S. Eckhoff, R.A. Rapaport, *Environ. Toxicol. Chem.* **1993**, 12, 977.
 [9] P. Schöberl, *Tenside Surfactants Deterg.* **1989**, 26, 86.
 [10] P.W. Taylor, G. Nickless, *J. Chromatogr.* **1979**, 178, 259.
 [11] A. Di Corcia, R. Samperi, A. Marcomini, *Environ. Sci. Technol.* **1994**, 28, 850.
 [12] J.A. Field, J.A. Leenheer, K.A. Thorn, L.B. Barber, C. Rostad, D.L. Macalady, S.R. Daniel, *J. Contam. Hydrol.* **1992**, 9, 55.
 [13] R.J. Larson, *Environ. Sci. Technol.* **1990**, 24, 1241.
 [14] G.F. White, N.J. Russell, 'Biodegradation of Anionic Surfactants and Related Molecules', in 'Biochemistry of Microbial Degradation', Ed. C. Ratledge, Kluwer, Dordrecht, 1994, S. 143.
 [15] U. Baumann, G. Kuhn, W. Schefer, *Z. Wasser-Abwasser-Forsch.* **1990**, 23, 129.
 [16] U. Baumann, *Z. Wasser-Abwasser-Forsch.* **1991**, 24, 237.
 [17] U. Baumann, L. Lamberti, *Z. Wasser-Abwasser-Forsch.* **1992**, 25, 287.
 [18] P. Kölbener, U. Baumann, A.M. Cook, Th. Leisinger, *Water Res.* **1994**, 28, 1855.
 [19] P. Kölbener, U. Baumann, Th. Leisinger, A.M. Cook, *Environ. Toxicol. Chem.* **1995**, 14, 561.
 [20] P. Kölbener, U. Baumann, Th. Leisinger, A.M. Cook, *Environ. Toxicol. Chem.* **1995**, 14, 571.
 [21] A. Marcomini, W. Giger, *Anal. Chem.* **1987**, 59, 1709.
 [22] A. Marcomini, S. Stelluto, B. Pavoni, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **1989**, 35, 207.
 [23] E. Matthijs, H. De Henau, *Tenside Surfactants Deterg.* **1987**, 24, 193.
 [24] A. Moreno, J. Ferrer, F.R. Bevia, D. Prats, B. Vazquez, D. Zarzo, *Water Res.* **1994**, 28, 2183.
 [25] M.L. Trehy, W.E. Gledhill, R.G. Orth, *Anal. Chem.* **1990**, 62, 2581.