

ECHO-Stoffbericht

Quartäre Ammoniumverbindungen (QAV)

Zusammenfassung

Die ausgewählten Quartären Ammoniumverbindungen (QAV) konnten im Rahmen einer kursorischen Bestandsaufnahme in ca. 50 % der allen untersuchten Oberflächenwässer, in 20 % der Kühlwässer und in etwa 75 % der Kläranlagenabläufe bestimmt werden. Die Konzentrationen bewegten sich in Oberflächenwasser zwischen 0,01 und 0,06 μ g/l (Emscher 0,09 μ g/l), im Kühlwasser zwischen <0,01 und 0,02 μ g/l und im Ablauf von Kläranlagen zwischen <0,01 und 0,09 μ g/l.

Ein Einzelbefund aus der Lippe bei Wesel kann mit 0,35 μ g/l des Dodecyldimethylbenzylammonium-Kations (BAC-C₁₂) als herausragend bezeichnet werden.

Was ist ECHO?

Aktuelle Ereignisse bringen immer wieder Stoffe oder Stoffgruppen in die Diskussion, zu denen bisher keine Belastungsinformationen für die aquatische Umwelt in Nordrhein-Westfalen und darüber hinaus verfügbar sind. Um dennoch kurzfristig Relevanzaussagen u.a. zum Einfluss auf die Trinkwasserversorgung machen zu können, wurde das ECHO-Programm etabliert. ECHO verfolgt das Ziel, neue Stoffe mit möglicher Gewässerrelevanz quasi "auf Zuruf" zu bewerten.

Im Rahmen des ECHO-Programms kann für derartige Einzelstoffe/Stoffgruppen in der Regel binnen 4 Wochen eine Relevanzaussage getroffen werden. Das Programm beinhaltet jeweils eine rasche Methodenentwicklung und die Durchführung eines an die Fragestellung angepassten Messprogramms unter Verwendung von Tandemmassenspektrometrie nach flüssigkeitschromatographischer Trennung (LC/MS/MS) oder Gaschromatographie gekoppelt mit massenselektivem Detektor (GC-MS).

ECHO-Stoffberichte können unter www.lanuv.nrw.de abgerufen werden.

LANUV 2014 Seite 1 von 10

Veranlassung

Im Sommer 2012 gelangten QAV durch erhöhte Befunde in Küchenkräutern, Obst und Gemüse erneut in den Blickpunkt der Öffentlichkeit^{1,2}.

Das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) hat inzwischen das Inverkehrbringen der Pflanzenstärkungsmittel "Vi-Care" und "Wuxal-Aminoplant" untersagt, die die QAV Dodecyldimethylbenzylammonium (BAC-C₁₂) und Didecyldimethylammonium (DDAC-C₁₀) enthalten³.

Da QAV außer als Desinfektionsmittel im Lebensmittelbereich auch in vielen anderen Bereichen eingesetzt werden (z.B. als Fungizid/Bakterizid in Kühlwasser, als Desinfektionsmittel in Textilien und zur Flächendesinfektion), aus denen sie zu einer Gefährdung der aquatischen Umwelt führen können, wurde im Rahmen des ECHO-Projektes eine kursorische Bestandsaufnahme über die Belastung des Oberflächenwassers und Abwassers in NRW mit QAV zu ermitteln und insbesondere auch Kühlwassereinleitungen zu berücksichtigen.

Eigenschaften der Stoffgruppe, Auswahl der Analyten

Auswahl der Analyten

Quartäre Ammoniumverbindungen stellen eine sehr heterogene und große Gruppe von Stoffen dar. Im EINECS-Register (European Inventory of Existing Commercial Substances) finden sich insgesamt 326 quartäre Ammoniumverbindungen, etwa 100 Verbindungen befinden sich auf dem Markt (2005)⁴.

In der aktuellen Diskussion stehen lineare Alkylammoniumverbindungen. Aus dieser Gruppe wurden zwei typische und häufig eingesetzte Verbindungen ausgewählt. Dabei handelt es sich um BAC-C₁₂ und DDAC-C₁₀. Beide Stoffe sind ionische Verbindungen und werden mit Chlorid als zugehörigem Anion gehandelt.

Charakterisierung

Beide Stoffe treten häufig im Gemisch verschiedener QAV mit Alkylkettenlängen zwischen C_8 und C_{18} auf. Das Suffix C_{10} bzw. C_{12} kennzeichnet die Länge der Alkylketten in den betrachteten Verbindungen. In Abbildung 1 sind die Strukturformeln mit Chlorid als Anion dargestellt.

¹ Presseerklärung NRW-MKULNV 16.07.2012

² http://www.cvua-rrw.de/news/29/94/Rueckstaende-der-quartaeren-Ammoniumverbindungen-DDAC-und-BAC-in-Lebensmitteln/d,presse-detail.html

³ Pressemitteilung BVL vom 2.7.2012

⁴ Gans O. et al. (2005): Grundlagen zur Risikoabschätzung für quaternäre Ammoniumverbindungen (http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/BE271.pdf) .Umweltbundesamt, Wien.

BAC-C ₁₂	DDAC-C ₁₀
Dodecyldimethylbenzylammonium-Kation	Didecyldimethylammonium-Kation
Summenformel: C ₂₁ H ₃₈ N	Summenformel C ₂₂ H ₄₈ N
Exakte Masse: 304,3004 u (Kation)	Exakte Masse: 326,3787 u (Kation)
CAS 139-07-1 (als Chlorid)	CAS 7173-51-5 (als Chlorid)
EG-Nr: 205-35-15	EG-Nr: 230-525-2
CH ³	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~

Abbildung 1: Strukturformeln und Informationen zu BAC-C₁₂ und DDAC-C₁₀

Verwendung

BAC-C₁₂ wirkt antibakteriell, aber auch gegen Pilze, Hefen und Algen sowie in geringem Maße antiviral. Es wird in Desinfektions- und Reinigungsmitteln (z.B. Sagrotan) zur Flächendesinfektion, zur Desinfektion von Wäsche und als Algizid in Schwimmbädern eingesetzt⁵.

BAC-C₁₂ wird auch als Hilfsmittel zur Wasseraufbereitung eingesetzt⁶.

Medizinisch wird es zur Hautdesinfektion herangezogen, es kann auch lokal zur Empfängnisverhütung eingesetzt werden.

Pharmazeutisch wird es zur Konservierung von Augen- und Nasentropfen eingesetzt. DDAC-C10 wird als Desinfektionsmittel (Biozid) in den Bereichen Flächendesinfektion,

Lebens- und Futtermittel und Holzschutz eingesetzt⁷,8.

Beide werden als Fungizid/Bakterizid in Kühlwasser eingesetzt.

Eigenschaften

Bei den Stoffen handelt es sich um kationische Tenside, die wegen ihrer permanent positiven Ladung stark an Oberflächen und Partikeln adsorbieren. In der aquatischen Umwelt finden sie sich deswegen vorwiegend an Schwebstoffe, Sedimente und Klärschlamm wieder. BAC-C₁₂ und DDAC-C₁₀ werden in Kläranlagen schlecht abgebaut, aber adsorptiv zurückgehalten. Hauptquellen des Eintrags in Abwasserbehandlungsanlagen (Indirekteinleitungen) sind Krankenhäuser und Wäschereien⁹.

Hinsichtlich der Wassergefährdung sind die beiden Stoffe wie folgt eingestuft:

⁵ Sütterlin, Heike, Dissertation "Untersuchung des Umweltverhaltens ausgewählter quartärer Ammoniumverbindungen und ihrer Wirkung gegenüber Umweltbakterien", Freiburg, 2007

⁶ http://www.thwater.net/04-1227.htm

⁷ http://householdproducts.nlm.nih.gov/index.htm

⁸ http://www.mpaew.de/qav-qac.php

⁹ Gans O. et al. (2005): Grundlagen zur Risikoabschätzung für quaternäre Ammoniumverbindungen (http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/BE271.pdf) .Umweltbundesamt, Wien.

BAC-C₁₂ WGK 3 - stark wassergefährdend¹⁰; DAC-C₁₀ WGK 2 – wassergefährdend¹¹. Als PNEC [Predicted No Effect Concentration] für DDAC-C₁₀ hat das UBA seinerzeit 380 ng/l ermittelt, für BAC-C₁₂ eine PNEC von 40 ng/l.

Tabelle 1: Ökotoxikologische Daten der untersuchten QAV (Daten auf das jeweilige Chlorid bezogen)

Substanz	Organismus	Toxizität
DDAC-C ₁₀ -Chlorid	Oncorhynchus mykiss	$LC_{50} = 1.0 \text{ mg/l } (96 \text{ h})^{12}$
	(Regenbogenforelle)	
	Pimephales promelas	$LC_{50} = 0.2 - 0.5 \text{ mg/l } (96 \text{ h})^{13}$
	(Dickkopfelritze)	
	Daphnia magna (Großer	$LC_{50} = 0.028 - 0.048 \text{ mg/l} (48)$
	Wasserfloh)	h) ¹³
	Daphnia magna (Großer	$EC_{50} = 0.094 \text{ mg/l } (48 \text{ h})^{12}$
	Wasserfloh)	
	Selenastrum capricornutum	$EbC_{50} = 0.026 \text{ mg/l } (96 \text{ h})^{12}$
	(Grünalge)	
	Selenastrum capricornutum	$EC_{50} = 0.12 \text{ mg/l } (96 \text{ h})^{13}$
	(Grünalge)	
	Pseudomonas putida	$EC_{50} = 10 \text{ mg/l}^{14}$
	Organismus	Toxizität
BAC-C ₁₂ -Chlorid	Pimephales promelas	$EC_{50} = 0.28 \text{ mg/l } (96 \text{ h})^{15}$
	(Dickkopfelritze)	
	Pimephales promelas	NOEC = $0.032 \text{ mg/l } (34 \text{ d})^{15}$
	(Dickkopfelritze)	
	Daphnia magna (Großer	$EC_{50} = 0.016 \text{ mg/l } (48 \text{ h})^{15}$
	Wasserfloh)	
	Daphnia magna (Großer	NOEC = $0.0042 \text{ mg/l} (21 \text{ d})^{15}$
	Wasserfloh)	
	Pseudokirchneriella subcapitata	$ErC_{50} = 0.049 \text{ mg/l } (72 \text{ h})^{15}$
	(Grünalge)	

¹⁰ http://www.auco-gmbh.com/pdf/DES/SD-DES.pdf
11 www.sitech.meb.uni-bonn.de/su/.../text/korsolex_plus_sdb.pdf
12 Sicherheitsdatenblatt Pall Ges m.b.H "Destru 100", 2011
13 Sicherheitsdatenblatt Merz Hygiene GmbH "Pursept AF", 2012
14 Sütterlin,Heike, Dissertation "Untersuchung des Umweltheltens ausgewählter quartärer Ammoniumverbindungen und ihrer Wirkung gegenüber Umweltbakterien", Freiburg, 2007 ¹⁵ Sicherheitsdatenblatt orochemie GmbH + Co. KG, 2012 "B45 Schnelldesinfektion", 2012

Literaturdaten zum Vorkommen

Zum Vorkommen der Substanzen in der aquatischen Umwelt wurden bisher nur wenige Untersuchungen durchgeführt. In einer Studie des UBA Wien¹⁶ aus dem Jahr 2005 sind Messergebnisse aus Oberflächenwasser (Donau, Schwechat, Ybbs, Liesing) genannt, die sich für DDAC-C₁₀ zwischen <0,01 und 0,15 μg/l bewegen (11 Proben). Für BAC-C₁₂ wurden in der gleichen Studie Werte zwischen <0,01 und 1,9 μg/l berichtet.

In Sedimenten der o.g. Gewässer fanden sich zwischen <0,7 und 510 μ g/kg DDAC-C₁₀ und zwischen 6 und 3.600 μ g/kg BAC-C₁₂. In wenigen weiteren Literaturstellen, auf die in der UBA-Studie verwiesen wird, werden vergleichbare Daten genannt.

In der UBA-Studie werden ebenfalls DDAC- C_{10} und BAC- C_{12} als Leitparameter identifiziert. Im Rahmen dieser Studie wurden auch verschiedene Indirekteinleitungen untersucht, die höchsten Werte für DDAC- C_{10} fanden sich in einem Krankenhausabwasser mit 210 µg/l und für BAC- C_{12} in einer Wäscherei mit 2.100 µg/l und einem Krankenhaus mit 2.800 µg/l. Die Autoren nennen Wäschereien und Krankenhäuser als Haupteintragsquellen von QAV in Abwasserbehandlungsanlagen.

Im Klärschlamm finden sich bis zu 27 mg/kg DDAC-C₁₀ und 25 mg/kg BAC-C₁₂. Die Autoren gehen davon aus, dass die Elimination (Vergleich Zulauf/Ablauf) der QAV in der Abwasserbehandlungsanlage im Wesentlichen auf einer Adsorption an den Klärschlamm zurückzuführen ist.

Stoffbewertung

Ein spezifischer Gesundheitlicher Orientierungswert (GOW) liegt nicht vor. Der Standardwert für Rückstände in allen Erzeugnisse pflanzlicher und tierischer Herkunft beträgt gemäß der Verordnung (EG) Nr. 396/2005 0,01 mg/kg.¹⁷

Rechtliche Regelungen

Quartäre Ammoniumverbindungen sind für viele Verwendungszwecke zugelassen. Eine Verwendungsbeschränkung besteht wie bereits erwähnt für einige Pflanzenschutzmittel.

¹⁶ Gans O. et al. (2005): Grundlagen zur Risikoabschätzung für quaternäre Ammoniumverbindungen (http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/BE271.pdf) .Umweltbundesamt, Wien.

Pressemitteilung BVL vom 2.7.2012

Messprogramm

Für eine repräsentative Bestandsaufnahme wurden Proben aus folgenden Bereichen gezogen:

Oberflächenwasser (15 Proben)

Untersucht wurden Proben aus dem Dortmund-Ems-Kanal, Emscher, Erft, Lippe, Niers, Rhein (6), Ruhr (2), Sieg und Wupper.

Kommunales Abwasser (13 Proben)

Zur Ermittlung der Belastung des Abwassers wurden Proben aus 13 Abwasserbehandlungsanlagen untersucht.

Kühlwassereinleitungen (5 Proben)

Zur Gewinnung exemplarischer Werte über die Belastung von Kühlwassereinleitungen wurden Proben von 5 Einleitungen herangezogen.

Probenahme und Analytik

Für die Stoffgruppe wurde im Rahmen des Zielvereinbarungsprojektes ECHO im LANUV NRW kurzfristig eine Methode etabliert und validiert. Ein genormtes Verfahren ist nicht verfügbar.

Die Entwicklung des Analysenverfahrens gestaltete sich schwieriger als zunächst erwartet: eine rasche Untersuchung von Proben ohne angepasste Probenahme und Probenvorbereitung führt zu erheblichen Befunden, die sich bei näherer Prüfung als Artefakte herausstellen. Bei konventioneller Arbeitsweise werden die in der Probe tatsächlich enthaltenen QAV durch Adsorption an der Flaschenwandung vollständig und non-reversibel adsorbiert. Durch Kontamination aus Geräten und Verbrauchsmaterialien kommt es zu scheinbaren Befunden, die eine erhebliche Belastung der Proben mit QAV vortäuschen. Für beide Effekte wurde eine Lösung gefunden, so dass letztlich valide Daten gewonnen werden konnten.

Um Verluste durch Sorption weitgehend zu vermeiden, wurde zur Probenahme 50 ml Acetonitril in einer ausgeglühten 100-ml-Enghalsflasche vorgelegt. Die Flasche wurde mit der Probe bis zu beginnenden Verjüngung der Flasche aufgefüllt (etwa 50 ml) und vor Ort geschüttelt. Das genaue Probevolumen wurde durch Rückwaage der Flasche ermittelt. Durch die Vorlage des organischen Lösemittels in die Probenflasche wird der extrahierbare Anteil der partikelgebundenen QAV bei der späteren Analyse miterfasst.

Die Bestimmung der QAV erfolgt durch direkte Injektion der Proben-Acetonitrilmischung. Die Stoffe werden an einer polar modifizierten RP-C18 –Säule durch Gradientenelution mit Acetonitril/Wasser in Gegenwart von Ameisensäure chromatographisch voneinander getrennt und massenspektrometrisch im MRM-Modus (ESI) mit jeweils zwei Massenübergängen nachgewiesen (BAC-C₁₂: m/z 304,3 > m/z 91,1, m/z 65,1; DDAC: m/z 326,4 > m/z 186,2, m/z 58,1). Die UAWG liegen für beide Stoffe bei 10 ng/L. Hierbei beträgt das Signal-Rauschverhältnis für den jeweils intensivsten Massenübergang bei BAC-C₁₂ S/N 54:1 und bei DDAC S/N 88. Der Gesamtblindwert liegt im Bereich von 1-2 ng/l. Zur quantitativen Bestimmung wurde eine externe Kalibrierung mit linearer Regression zugrunde gelegt und alle Proben als Originalproben und mit einer Aufstockung gemessen. Die hieraus ermittelten Wiederfindungsraten wurden zur Korrektur der Ergebnisse herangezogen, sie lagen für BAC-C₁₂ in einem Bereich von 76 % -125 % und für DDAC zwischen 71 % -123 %.

Ergebnisse

Die analytische Bestimmung der QAV ist möglich. Mit dem im LANUV entwickelten Verfahren kann eine Bestimmungsgrenze für Oberflächenwasser bei 10 ng/l erreicht werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, die untersuchten QAV angesichts der Vielfalt ihres Einsatzes in vergleichsweise geringen Konzentrationen im Oberflächenwasser und Abwasser auftreten. Dies ist wahrscheinlich auf die sehr hohe Adsorptivität der Stoffe zurückzuführen.

Die Einzelwerte bezogen auf das jeweilige Kation finden sich in den anliegenden Tabellen.

Oberflächenwasser

Die Konzentrationen bewegten sich in Oberflächenwasser zwischen 0,01 und 0,06 μ g/l (Emscher 0,09 μ g/l); ein Einzelwert in der Lippe ragt mit 0,35 μ g/l deutlich heraus.

Die Daten weisen eine sehr hohe Übereinstimmung mit den vom UBA Wien für österreichische Gewässer berichteten Daten auf.

Tabelle 2: QAV in Oberflächenwasser

Gewässer	Messstelle	DDAC-C10 [µg/l]	BAC-C12 [μg/l]
Rhein	Wkst Süd / Bad Honnef	0,030	<0.010
Rhein	Wkst Rhein-Nord Kleve-Bimmen	0,036	0,012
Rhein	Düsseldorf-Flehe	0,048	0,013
Rhein	Bad Godesberg	0,063	0,020
Rhein	Stürzelberg	0,027	0,013
Rhein	Lobith	<0.010	< 0.010
Ruhr	Mülheim-Kahlenberg	<0.010	<0.010
Ruhr	Fröndenberg	<0.010	< 0.010
Sieg	Mdg, Menden	<0.010	< 0.010
Lippe	Station Wesel	<0.010	0,353
Emscher	Emscher Mündung	0,093	0,061
Wupper	Mdg, Opladen	<0.010	< 0.010
Erft	Eppinghoven	<0.010	<0.010
DEK	Einmündung Wesel-Datteln-Kanal	<0.010	<0.010
Niers	bei Kessel	0,027	0,010

Als PNEC [Predicted No Effect Concentration] für DDAC- C_{10} hat das UBA seinerzeit 0,38 μ g/l ermittelt, für BAC- C_{12} eine PNEC von 0,04 μ g/l.

Der PNEC von BAC- C_{12} wird in der Lippe mit 0,35 μ g/l und in der Emschermündung mit 0,09 μ g/l überschritten. Alle anderen OW-Werte lagen unterhalb des PNEC.

Der PNEC von DDAC-C₁₀ wird in keinem Fall überschritten.

Literaturwerte für LC_0 quartärer Ammoniumverbindungen (QAV) liegen für Fische bei 0,5-4 mg/l, für Daphnien bei 0,1 mg/l, also drei bis vier Größenordnungen oberhalb der beobachteten Konzentrationen.

Kühlwasser

In den untersuchten Kühlwassereinleitungen lassen sich bis auf einen Fall keine QAV nachweisen.

Tabelle 3: QAV in Kühlwassereinleitungen

Einleitung in	Messstelle	DDAC-C10 [µg/l]	BAC-C12 [μg/l]
Wupper	Kraftwerk Elberfeld	0,019	0,021
Rhein	Deutsche Giessdraht GmbH	<0.010	< 0.010
	Emmerich		
Rhein	Uniferm GmbH & Co. KG	<0.010	< 0.010
Rhein	HYDRO Aluminium Rolled Products	<0.010	< 0.010
Erft	Kraftwerk Frimmersdorf	<0.010	<0.010

Abwasser

Die Konzentrationen der QAV in den untersuchten Abläufen von Abwasserbehandlungsanlagen unterscheiden sich nur unwesentlich von denen im Oberflächenwasser.

Tabelle 4: QAV in Kläranlagenabläufen

Tabolio II di II				
Vorfluter	Messstelle	DDAC-C10 [µg/l]	<i>BAC-C12</i> [μg/l]	
Rhein	KA Bonn Bad Godesberg	0,053	0,016	
Erft	KA Erftstadt	0,038	0,019	
Rhein	KA Köln Stammheim	0,091	0,036	
Rhein	KA Düsseldorf-Süd	<0.010	<0.010	
Niers	KA Mönchengladbach-Neuwerk	0,014	<0.010	
Erft	KA Neuss-Süd	0,042	0,049	
Wupper	KA Wuppertal-Buchenhofen	0,013	0,014	
Oelbach	KA Bochum-Oelbachtal	0,064	0,024	
Emscher	KA Bottrop	0,076	0,067	
Lippe	KA Lippstadt	0,074	0,017	
Sieg	KA Siegen-Weidenau	0,024	<0.010	
Wester	KA Warstein	<0.010	<0.010	
Lippe	KA Bad Lippspringe	< 0.010	< 0.010	

Einschätzung

Die Bestandsaufnahme "QAV" hat nur eine geringe Belastung der Gewässer in NRW ergeben. Allerdings ergibt sich für BAC C12 eine deutliche PNEC-Überschreitung in der Lippe, sowie eine leichte PNEC-Überschreitung in der Emscher.

Die Einleitungen aus Kläranlagen liegen häufig über dem PNEC für BAC C12, so dass in Gewässern mit hohem Abwasseranteil – insbesondere bei MNQ (Mittlerer Niedrigwasserabfluss) - häufiger mit Überschreitungen zu rechnen ist.

Aus den Analysendaten lassen sich weder Quellen noch differenziertere Muster und zeitliche Zusammenhänge der Belastung lassen ableiten.

Mit Belastungen des Trinkwassers durch DDAC und BAC ist aufgrund der Ergebnisse und der Stoffeigenschaften nicht zu rechnen, außerdem liegen die Werte unter dem allgemeinen trinkwasserspezifischen Vorsorgewert VWa $<0,1~\mu g/l$.

Weiteres Vorgehen

Auf Grund der Ergebnisse wird vom LANUV eine intensive Befassung mit der Stoffgruppe der QAV als Belastungsträger für die aquatische Umwelt derzeit kein Bedarf gesehen. Die Aufnahme der Stoffe in Monitoringprogramme ist nicht vorgesehen.

Die Belastungssituation ist auf die starke Adsorptivität der Stoffe und die damit verbundene Anreicherung im Klärschlamm während der Abwasserbehandlung zurückzuführen und wird sich daher auch bei Zu- oder Abnahme der Einsatzmengen nur unwesentlich ändern.

Ein Augenmerk ist auf die QAV im Rahmen der Klärschlammverwertung zu legen.

Impressum

Herausgeber

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) Leibnizstraße 10, 45659 Recklinghausen Telefon 02361 305-0 Telefax 02361 305-3215

E-Mail: poststelle@lanuv.nrw.de

Ansprechpartner für ECHO:

Dr. Klaus Furtmann, klaus.furtmann@lanuv.nrw.de, Tel. 0211-1590-2321