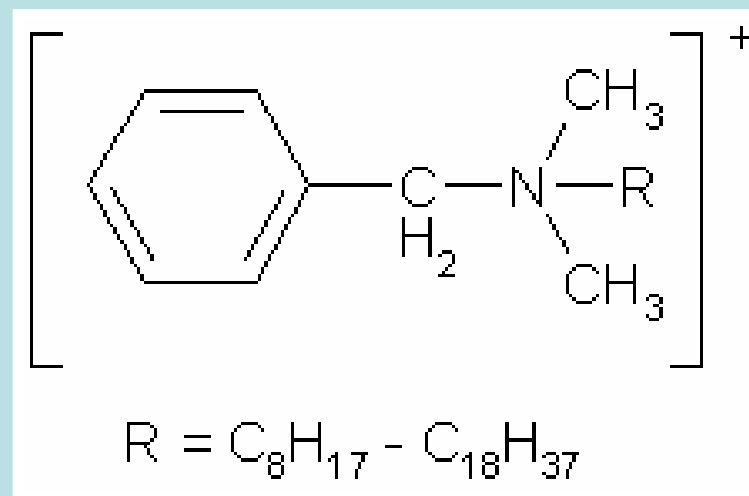


Quartäre Ammonium-Verbindungen (QAV) im Hausstaub



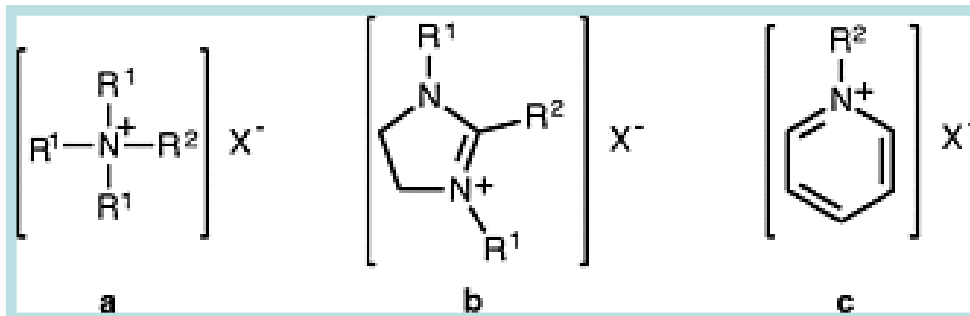
Dipl.-Chem. Jörg Thumulla, anbus analytik GmbH, Fürth

Dipl.-Ing.(FH) Albrecht Friedle, Labor Friedle GmbH, Regensburg

Mit freundlicher Unterstützung des Umweltbundesamtes

- Bedeutung und Eigenschaften
- Vorgehensweise: Kollektiv und Analytik
- Ergebnisse: Statistische Daten der Verteilung
- Vergleich mit bisherigen Arbeiten und Diskussion

- Wirtschaftlich bedeutende Klasse von Industriechemikalien.
- Gehören zur Gruppe der Tenside
(vereinen als Stoffe mit oberflächenaktiver Wirkung in ihrem Molekül eine hydrophobe Alkylkette und eine hydrophile Gruppe).
- Quartäres Stickstoff- Atom, bei dem die vier Wasserstoffatome der Ammoniumgruppe durch organische Reste ersetzt worden sind.



- a) Lineare Alkylammonium-Verbindungen
b) Imidazolium-Verbindungen
c) Pyridinium-Verbindungen

QAV gehören zu den kationischen Tensiden:

- Anreicherung an den fetthaltigen Zellmembranen lebender Organismen.
- Beeinträchtigung der normalen Funktionen der Zellmembranen.
- Wirkung vor allem der kationischen Tenside als Biozide.

Einsatz als:

- Pflanzenschutzmittel und Desinfektionsmittel
(z.B. „Sagrotan“, „Antischimmelmittel“)
- Zusätze bei technischen Anwendungen (Farben, Lacken, Flussmittel)
- Weichspüler, Pflegeprodukte, Textilhilfsmittel
- kosmetischen Pflegeprodukten

- Die Toxizität ist abhängig von der Länge und Verzweigung der Alkylketten.
- Mit längeren Alkylketten sinkt die Abbaubarkeit.
- Gemische von kationischen und anionischen Tensiden sind bis zu 100fach geringer toxisch als vergleichbare Einzelsubstanzen.
- QAV gelten bisher für den Menschen als **akut** nur wenig toxisch.

Aber Synergistische Wirkungen möglich!

Mechanismus für synergistische Wirkungen:

- Schädigung der zum Schutz dienenden Wasser-Lipid-Membranen der äußeren Haut.
- Erhöhung der Durchlässigkeit der Membranen gegenüber anderen organischen Substanzen.
- Beeinflussung der Resorptionsverfügbarkeit von toxischen Stoffen.
- *Eigenschaft wird genutzt, um durch Synergismen in Kombination mit anderen Desinfektionswirkstoffen das Wirkungsspektrum zu verbessern und beispielsweise gemeinsam mit Alkoholen und Aldehyden eine Wirkungssteigerung und Wirkungsverlängerung zu erzielen (Bode-Chemie 2007).*
- *Nach Anwendung einer mit Benzalkoniumchlorid konservierten Tränenersatzflüssigkeit wirken Wirkstoffe bei einiger Zeit später angewendeter Augentropfen schneller und dringen tiefer in die Hornhaut ein als sonst. So verstärkt Benzalkoniumchlorid die Wirkungen aber auch die Nebenwirkungen.*

**Im Rahmen der Biozidprodukterichtlinie
findet derzeit eine Neubewertung der Wirkstoffe
statt – bisher wurden keine Informationen
veröffentlicht!**

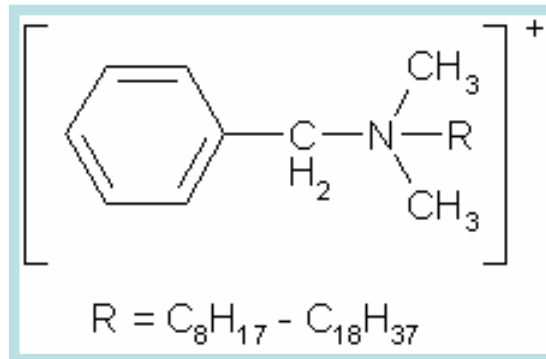
Anlagerung der Tenside im Hausstaub:

- Im Gegensatz zu aquatischen Medien ist kaum biologischer Abbau zu erwarten.
- Noch Jahre nach der Verwendung ist mit langlebigen Kontaminationen zu rechnen.

Bislang nur wenige Studien, die sich mit der Verbreitung von Tensiden in Innenräumen und insbesondere im Hausstaub beschäftigen:

- Butte et. al (2004): Ergebnisse orientierender Messungen von kationischen, anionischen und nicht ionischen Tensiden im Hausstaub.
 - *Aufgrund des eingesetzten photometrischen Summenmessverfahrens können jedoch keine Aussagen über einzelne Substanzen getroffen werden.*

Untersuchung von 50 repräsentativ ausgewählten Hausstaubproben auf ausgewählte QAV



- BAC-10 (Benzalkoniumchlorid mit $R=C_{10}$)
- BAC-12 (Benzalkoniumchlorid mit $R=C_{12}$)
- BAC-14 (Benzalkoniumchlorid mit $R=C_{14}$)
- BAC-16 (Benzalkoniumchlorid mit $R=C_{16}$)
- DDAC (Didecyldimethylammoniumchlorid)

- Das Untersuchungskollektiv besteht aus 50 gesiebten Staubsaugerbeutelproben der Fraktion $< 63 \mu\text{m}$.
- Die Proben entstammen einer möglichst repräsentativen Auswahl aus dem Pool der für den Kinder-Umwelt-Survey (KUS) genommenen Hausstaubproben des ersten Untersuchungsjahres (2003/2004), und wurden bereits auf Organochlorverbindungen, Flammschutzmittel und Weichmacher untersucht.
- Die Proben wurden freundlicherweise vom Umweltbundesamt für die Bestimmung der QAV zur Verfügung gestellt.

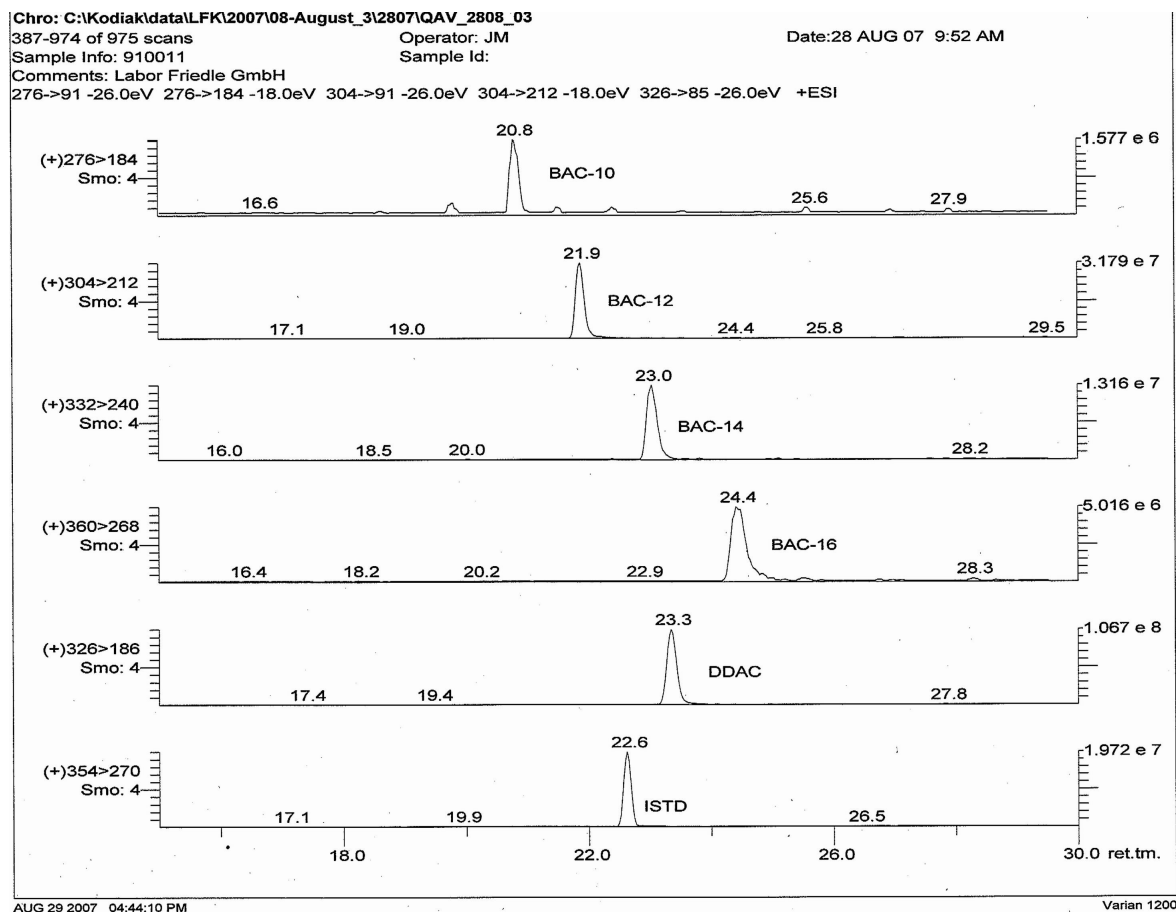
Validierte Hausmethode mit LC-MS/MS:

Vorbereitung

- Einwiegen des Feinstaubes (1g, <math><63\mu\text{m}</math>- Fraktion) in Zentrifugengefäß.
- Zugabe des Internen Standards + 1ml kochsalzgesättigtes Wasser + 20ml Acetonitril.
- 10 Minuten Ultraschallbehandlung des Extraktes.
- Zentrifugieren bei 4.500 U/min.
- Entnahme eines Aliquots aus dem Überstand.
- Verdünnung 1+9 mit Acetonitril.

Flüssigkeitschromatographie-Tandemmassenspektrometrie

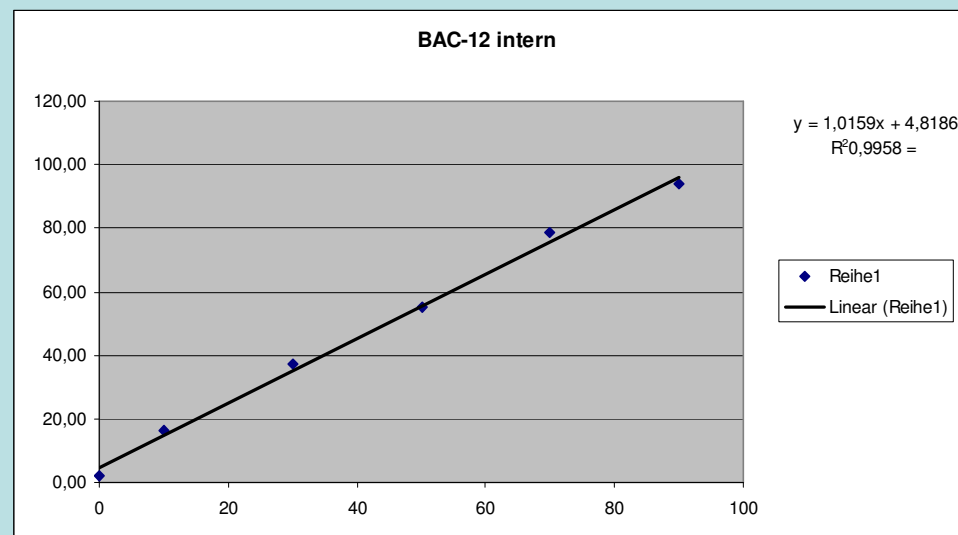
- Eluent: Wasser (0,1 % Ameisensäure) ; Acetonitril (0,1 % Ameisensäure)
- Modus: MRM-Modus; ESI+



Massenfragmentogramme einer exemplarischen Staubprobe mit Gehalten zwischen 0,7 mg/kg (BAC-10) und 46,8 mg/kg (DDAC)

Bestimmungsgrenze: 0,1 mg/kg (Beschränkender Faktor: Blindwerte)

Linearität des Verfahrens:



Reproduzierbarkeit: 6,3% (über 5 Proben einschließlich Aufarbeitung)

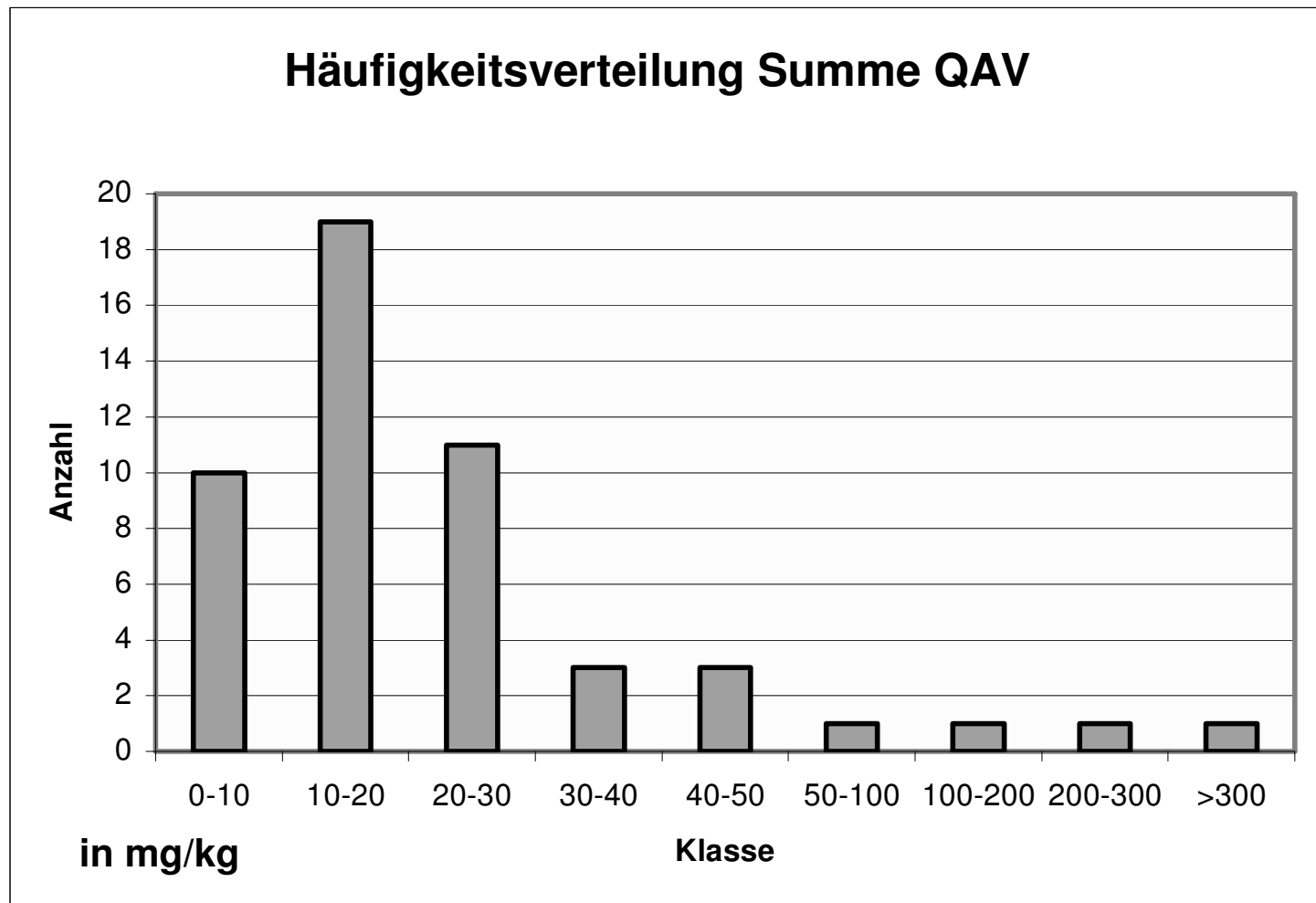
Wiederfindung: zwischen 70 und 99%

(nach Dotierung zweier ausgewählter Proben mit 10mg/kg und 50mg/kg QAV)

Ergebnisse: Statistische Verteilung

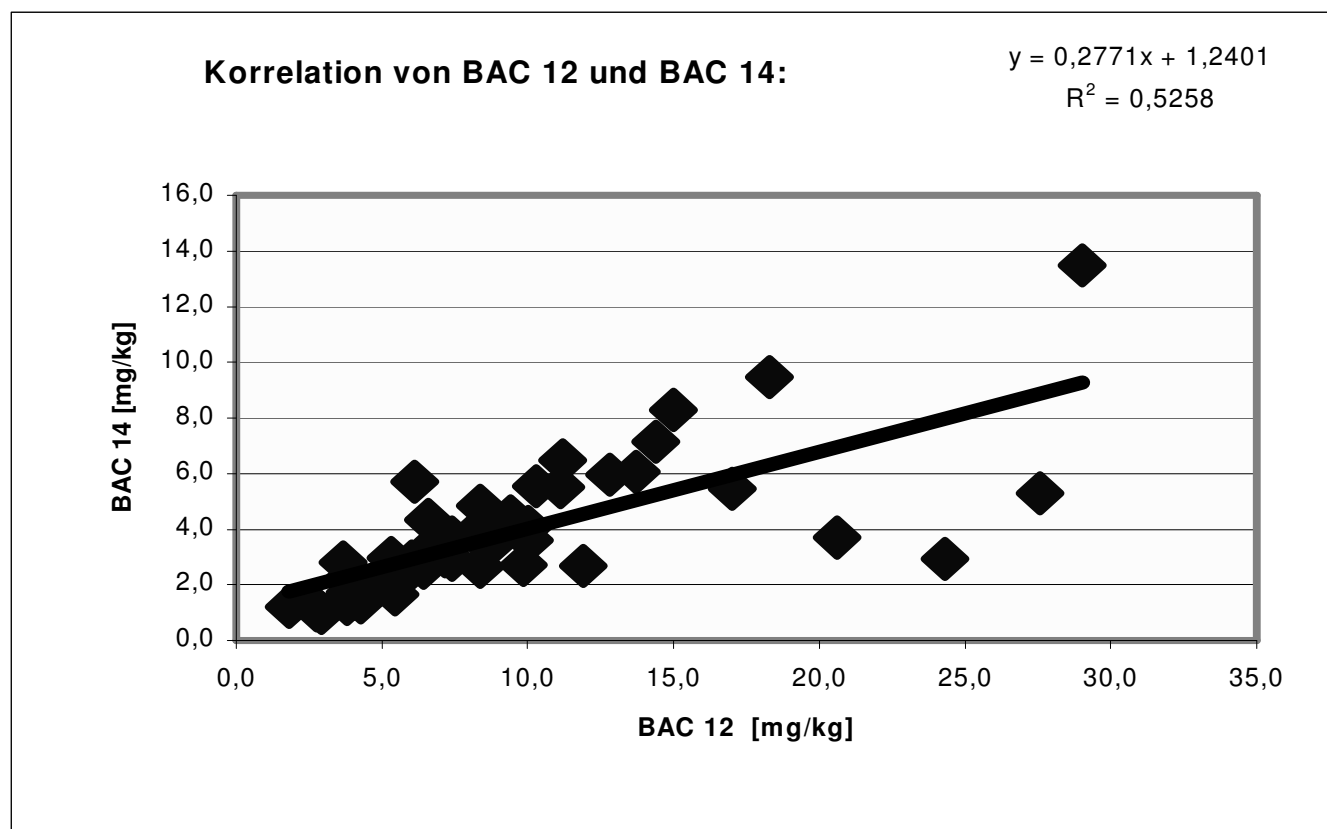
Perzentile	BAC-10	BAC-12	BAC-14	BAC-16	Σ BAC	DDAC	Σ QAV
2	<0,1	1,8	1,0	0,1	4,0	0,6	5,0
10	<0,1	3,7	1,3	0,5	5,7	0,9	6,9
20	<0,1	4,3	2,0	0,6	7,8	1,3	9,2
30	<0,1	5,9	2,6	0,7	9,4	1,6	13,8
40	0,1	6,8	2,9	0,8	11,5	2,2	14,8
50	0,1	8,4	3,4	1,0	13,3	2,8	17,6
60	0,1	9,4	3,9	1,1	14,9	4,1	20,0
70	0,1	11,1	4,8	1,2	18,0	5,1	22,7
80	0,2	14,4	5,7	1,8	22,1	6,7	28,7
90	0,7	24,3	8,3	3,2	29,5	10,0	44,3
94	0,8	29,0	13,5	5,7	45,4	11,6	66,6
95*	0,9	53,3	26,4	7,2	88,7	12,2	105,7
96	0,9	77,5	39,3	8,7	131,9	12,8	144,7
98	2,6	190,8	63,6	14,4	263,8	16,6	269,5
100	3,0	285,2	119,5	19,1	426,9	46,8	431,8
Mittelwert	0,3	19,9	8,1	2,0	30,2	5,0	35,2

Ergebnisse Intern Standard- und Blindwert-korrigiert in mg/kg



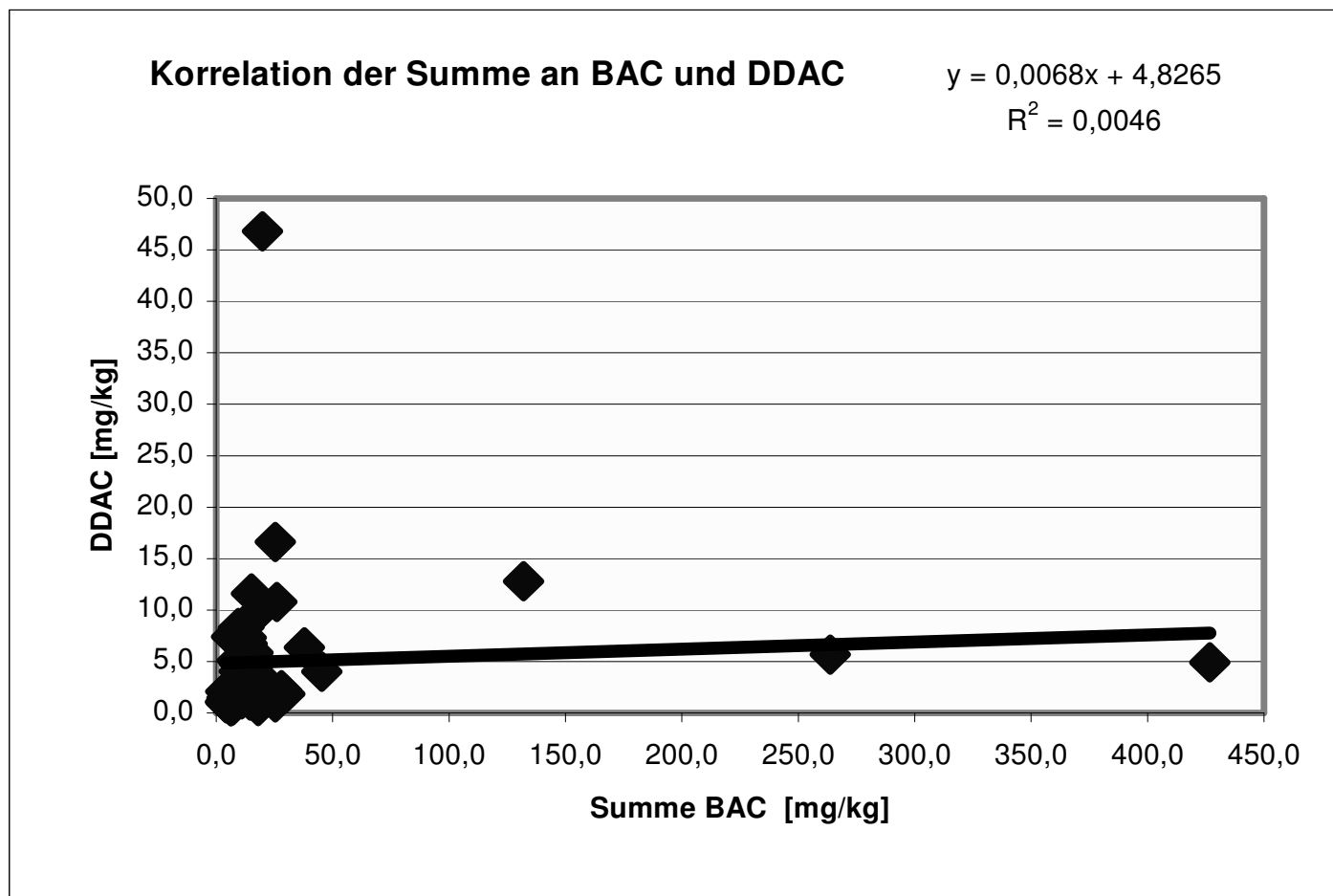
- Die Ergebnisse geben erstmals einen Eindruck über die Verteilung von spezifischen QAV in deutschen Hausstäuben und ermöglichen eine statistische Bewertung.
- Bei Vorliegen der entsprechenden toxikologischen Daten ist eine Bewertung der Belastungssituation in deutschen Haushalten möglich.
- Korrelation mit bestimmten baulichen oder sozialen Merkmalen der Haushalte, aus denen die Proben stammen, können möglicherweise unter Einbeziehung der übrigen Daten aus dem Kinder- und Jugend-Survey in weiteren Arbeiten festgestellt werden.

Korrelation BAC 12 – BAC 14



Mit R^2 von 0,5258 nur noch mäßig gute Korrelation.
→ Einsatz unterschiedlicher Wirkstoffkombinationen

Korrelation Summe BAC - DDAC



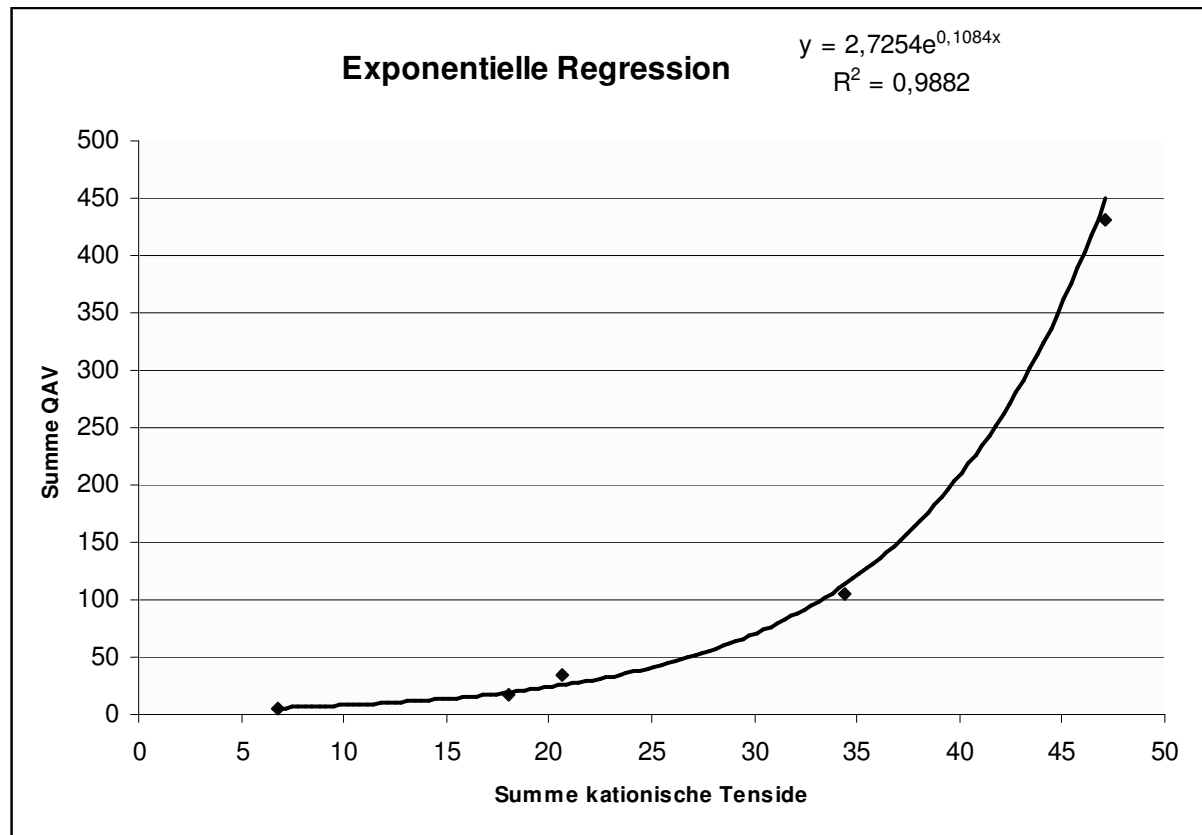
Mit R^2 von 0,0046 keine Korrelation.

Vergleich mit den von Butte (Butte 2004) photometrisch ermittelten Summenkonzentrationen von kationischen Tensiden

	Median	Min	Mittelwert	95-Perz.	Max
Kationisch (Butte 2004)	18,0	6,8	20,6	34,4	47,1
Summe QAV	17,6	5	35,2	105,7	431,8

- Minimum und Median stimmen gut überein.
- Mit zunehmenden Konzentrationen zu den höheren Perzentilen wird die Abweichung größer.
- Korreliert man die Summe der mit HPLC-MS ermittelten QAV mit der photometrischen Summe kationischer Tenside exponentiell miteinander, ergibt sich mit einem R^2 von 0,9882 eine sehr gute Korrelation zwischen den Datensätzen. Dies deutet darauf hin, dass die Unterschiede bezüglich der hohen Perzentilen eher in der Überschreitung des linearen Bereiches beim photometrischen Verfahren als in der zu kleinen Stichprobengröße zu sehen sind.

Vergleich mit bisherigen Studien II



→ Möglicherweise wurde beim photometrischen Verfahren der lineare Bereich überschritten und Konzentrationsspitzen unterschätzt.

- Butte (204): Butte, Eilers, Ertl (204): Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 64 (204) Nr. 3, S. 91 f
- Bode-Chemie (207): Bode-Chemie 207: Hintergrundwissen Desinfektions-wirkstoffe, Oberflächenaktive Verbindungen (QAV), Internet-abfrage vom 29.08.2007 http://www.bode-chemie.de/science/hintergrundwissen/desinfektionswirkstoffe_oberflaechenaktive_verbindungen.php
- Römpp (207): Römpp Chemilexikon Vers. 3.0 (<http://www.roempp.com>)
- Uhl (205): M.Uhl, O.Gans, B.Grillitsch, M.Fürhacker und N.Kreuzinger: Grundlagen zur Risikoabschätzung für quaternäre Ammoniumverbindungen, Hrsg.: Umweltbundesamt Wien 2005, <http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/BE271.pdf>