

TEXTE

143/2022

Datenerhebung zu Verwendungen, Zusammensetzung und Umwelteigenschaften von Polyquaternium-Verbindungen

Abschlussbericht

von:

Benjamin Schramm, Elisabeth Zettl, Margit Kühnl, Alexander Potrykus
Ramboll Deutschland GmbH, München

Dr. Matthias Heck
Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe

Herausgeber:
Umweltbundesamt

TEXTE 143/2022

Projektnummer 153491

FB000914

Datenerhebung zu Verwendungen, Zusammensetzung und Umwelteigenschaften von Polyquaternium-Verbindungen

Abschlussbericht

von

Benjamin Schramm, Elisabeth Zettl, Margit Kühnl, Alexander Potrykus

Ramboll Deutschland GmbH, München

Dr. Matthias Heck

Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

[f/umweltbundesamt.de](https://www.facebook.com/umweltbundesamt.de)

[t/umweltbundesamt](https://twitter.com/umweltbundesamt)

Durchführung der Studie:

Ramboll Deutschland GmbH
Werinherstraße 79
81541 München

Abschlussdatum:

Juli 2022

Redaktion:

Fachgebiet IV 2.3 Chemikalien
Fachbegleitung: Fabian Helmut Wiggers, Dr. Eva-Maria Burkhardt

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Dezember 2022

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung: Datenerhebung zu Verwendungen, Zusammensetzung und Umwelteigenschaften von Polyquaternium-Verbindungen

Im Zuge dieses Gutachtens wurde der aktuelle Wissensstand bezüglich Polyquaternium-Verbindungen dargestellt. Ziel war es, einen besseren Überblick über die Struktur, die Diversität, die typischen Anwendungsgebiete, die hergestellten und verwendeten Mengen und die potenziellen Umweltgefährdungen zu erhalten.

Hierfür wurden aktuelle Fachliteratur, Berichte, Statistiken und Bewertungen bezüglich Polyquaternium-Verbindungen recherchiert und ausgewertet. Basierend auf den gefundenen Informationen und Daten wurde ein Fragebogen entwickelt und an relevante Stakeholder versendet. Verbleibende Datenlücken wurden mittels Telefoninterviews soweit möglich geschlossen.

Da Polyquaternium-Verbindungen auf Grund ihrer positiven Ladungen meistens in Kosmetikprodukten und zur Abwasserreinigung verwendet werden, besteht ein großes Risiko zur Freisetzung in die Umwelt. In Laborversuchen konnte gezeigt werden, dass Polyquaternium-Verbindungen eine hohe Ökotoxizität gegenüber aquatischen Lebewesen besitzen. Infolge ihrer positiven Ladungen binden sie beispielsweise an die negativ geladene Lipiddoppelschicht in Zellmembranen und an der äußeren Zellwand von Algen und brechen diese dadurch auf, was schlussendlich zum Zelltod führt. In Fischen binden sie an die Kiemenoberflächen, wodurch deren Ionenregulierung gestört wird.

In der wässrigen Phase binden sie jedoch auch schnell an gelösten organischen Kohlenstoff und an Schwebstoffe, fallen als neutraler Komplex aus und sind somit nicht mehr bioverfügbar. Es konnte gezeigt werden, dass die Anwesenheit solcher Stoffe die Ökotoxizität um ein Tausendfaches verringern kann. Es wird deshalb angenommen, dass die reale Ökotoxizität dieser Stoffe gering ist. Die Verwendung dieser Polymere sollte jedoch trotzdem vermieden werden, da sie persistent in der Natur und in Kläranlagen sind und nicht abgebaut werden können.

Abstract: Data collection on uses, composition and environmental properties of polyquaternium compounds

This report presented the current state of knowledge on polyquaternium compounds. The aim was to obtain a better overview of the structure, diversity, the typical areas of application, the quantities produced and used and the potential environmental hazards.

For this purpose, current technical literature, reports and assessments concerning polyquaternium compounds were researched and evaluated. Based on the information and data found, a questionnaire was developed and sent to relevant stakeholders. Remaining data gaps were filled as far as possible by means of telephone interviews.

As polyquaternium compounds are mostly used in cosmetic products and wastewater treatment due to their positive charges, there is a high risk of release into the environment. Laboratory experiments have shown that polyquaternium compounds have a high ecotoxicity to aquatic life. As a result of their positive charges, they bind, for example, to the negatively charged lipid bilayer in cell membranes and on the outer cell wall of algae, thereby breaking it down, which ultimately leads to cell death. In fish, they bind to the gill surfaces, disrupting their ion regulation.

In the aqueous phase, however, they also bind rapidly to dissolved organic carbon and to suspended matter, precipitate as a neutral complex and are thus no longer bioavailable. It has been shown that the presence of such substances can reduce ecotoxicity by a factor of thousands. It is therefore assumed that the real ecotoxicity of these substances is low. However, the use of these polymers should still be avoided because they are persistent in nature and in sewage treatment plants and cannot be degraded.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	7
Tabellenverzeichnis	7
Abkürzungsverzeichnis.....	9
Zusammenfassung.....	10
Summary	18
1 Hintergrund und Zielsetzung.....	25
1.1 Hintergrund.....	25
1.2 Zielsetzung	27
2 Vorgehensweise	28
2.1 Internet- und Literaturrecherche.....	28
2.2 Befragung von Herstellern, Anwendern und weiteren Experten	28
2.2.1 Fragebogen	29
2.2.2 Experteninterviews	29
2.3 Weitere Befragungen.....	29
3 Ergebnisse	30
3.1 Chemie und chemischer Aufbau	30
3.2 Anwendungen und Konzentrationen.....	32
3.4 Angaben zu Produktions-, Verwendungs-, Import- und Exportmengen	38
3.5 Freisetzung in die Umwelt und Ökotoxizität.....	39
4 Schlussfolgerung.....	47
5 Quellenverzeichnis	49
A Anhänge.....	52
A.1 Detaillierte Vorgehensweise	52
A.1.1 Literaturrecherche	52
A.1.2 Fragebogen	53
A.1.3 Experteninterviews	55
A.2 Gesammelte Informationen aus der Internet- und Literaturrecherche	59
A.3 Fragebogen	59
A.4 Strukturformeln PQ-Verbindungen.....	63

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Strukturformeln von Polyquaternium-2 (oben; quartäre Amine in Polymerkette) als Beispiel für ein Polyionen- und Polyquaternium-7 (unten; quartäre Amine als Seitengruppe) als Beispiel für ein Seitenkettenpolyquaternium. Darstellung ohne Anionen.	30
Abbildung 2:	Strukturformel von Polyquaternium-10. Darstellung ohne Anionen.	31

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Produktions- und Verwendungsmengen von bestimmten PQ-Verbindungen aus Experteninterviews	14
Tabelle 2:	Einstufung von Ökotoxizitäten. Basierend auf (Duis et al., 2021).....	16
Tabelle 3:	Verwendungen von PQ-Verbindungen	33
Tabelle 4:	Produktions- und Verwendungsmengen von bestimmten PQ-Verbindungen aus Experteninterviews	38
Tabelle 5:	Gefundenen Daten zu den Verwendungsmengen von PQ-Verbindungen für die nordischen Länder aus der SPIN-Datenbank im Jahr 2019.....	38
Tabelle 6:	Einstufung von Ökotoxizitäten. Basierend auf (Duis et al., 2021).....	42
Tabelle 7:	In der Recherche gefundene Ökotoxizitäten von PQ-Verbindungen. Angegeben sind jeweils Minimal- und Maximalwerte.	43
Tabelle 8:	Anzahl der versendeten und ausgefüllten Fragebögen	54
Tabelle 9:	Antworten in dem Experteninterview herstellendes Unternehmen 1	56
Tabelle 10:	Antworten in dem Experteninterview verarbeitendes Unternehmen 1	57
Tabelle 11:	Antworten in dem Experteninterview Verband 1	58
Tabelle 12:	Antworten in dem Experteninterview Verband 2	58
Tabelle 13:	Erste Frage des Fragebogens bezüglich der persönlichen Daten	59
Tabelle 14:	Dritte Frage des Fragebogens bezüglich der hergestellten PQ-Verbindungen	59
Tabelle 15:	Vierte Frage des Fragebogens bezüglich der im- und exportierten PQ-Mengen	60
Tabelle 16:	Fünfte Frage des Fragebogens bezüglich der Einsatzgebiete und-konzentrationen.....	60

Tabelle 17:	Sechste Frage des Fragebogens bezüglich der Molmassen und Ladungsdichten der verwendeten PQ-Verbindungen.....	60
Tabelle 18:	Siebte Frage des Fragebogens bezüglich der Ökotoxizitäten von PQ-Verbindungen	61
Tabelle 19:	Neunte Frage des Fragebogens bezüglich der Abbaubarkeit und Bioakkumulation von PQ-Verbindungen	61
Tabelle 20:	Zehnte Frage des Fragebogens bezüglich der H- und P-Sätze von PQ-Verbindungen	61
Tabelle 21:	Elfte Frage des Fragebogens bezüglich der Emissionen aus der Herstellung und Anwendung von PQ-Verbindungen	61
Tabelle 22:	Monomere und Strukturformeln der PQ-Verbindungen aus Tabelle 7	63

Abkürzungsverzeichnis

CAS-Nummer	Identifizierungsnummer für Chemikalien (englisch: CAS Registry Number, CAS = Chemical Abstracts Service)
CLP-Verordnung	Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen (englisch: Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures)
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (englisch: dissolved organic carbon)
EC	Effektkonzentration
ECHA	European Chemicals Agency (Europäische Chemikalien Agentur)
EU	Europäische Union
H- und P-Sätze	Gefahren- und Sicherheitshinweise (englisch: hazard und precautionary)
LC	Letale Konzentration
LOEL/LOEC	Niedrigste Konzentration/Level mit messbarer Wirkung (englisch: lowest observed effect concentration/level)
MEQ	Milliäquivalent
NOEL/NOEC	Konzentration/Level bei der keine signifikante Wirkung beobachtet werden kann (englisch: no observed effect concentration/level).
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (englisch: Organisation for Economic Co-operation and Development)
PNEC	Vorausgesagte Konzentration/Level bei der kein Effekt nachweisbar ist (englisch: predicted no effect concentration)
PQ	Polyquaternium
REACH-VO	REACH-Verordnung (EG Nr. 1907/2006)
SDS	Sicherheitsdatenblatt (englisch: Safety data sheet)
t/a	Tonnen pro Jahr
UBA	Umweltbundesamt

Zusammenfassung

Hintergrund und Zielsetzung

In Europa setzt sich die seit 2007 geltende REACH-Verordnung (REACH-VO; EG Nr. 1907/2006) u.a. zum Ziel, den Schutz der menschlichen Gesundheit und der Umwelt vor potenziellen Risiken durch Chemikalien sicherzustellen. Der Geltungsbereich von REACH umfasst grundsätzlich alle chemischen Stoffe, also sowohl Stoffe, die in industriellen Prozessen verwendet werden, als auch Stoffe, die im täglichen Leben in Gemischen oder Erzeugnissen vorkommen. Für Polymere muss jedoch keine Registrierung oder Stoffbewertung durchgeführt werden, da Polymere gemäß Artikel 2 Absatz 9 der REACH-VO von der Registrierung (Titel II) und Bewertung (Titel VI) der Stoffe ausgenommen sind, womit REACH keine Regulierung einzelner Polymere beinhaltet. Hierdurch können die potentiell schädlichen Auswirkungen von Polymeren auf die Umwelt und die menschliche Gesundheit nicht mittels der REACH-VO bewertet und reguliert werden.

Laut Artikel 3 Absatz 5 der REACH-VO ist ein Polymer, vereinfacht dargestellt, als Stoff definiert, der aus unterschiedlich langen Molekülketten besteht, wobei die Moleküle innerhalb eines vorgegeben Molekulargewichtsbereichs liegen müssen. Entsprechend sind klassische wasserlösliche¹, gelbildende² und flüssige³ Polymere mit Blick auf die REACH-VO als Polymere anzusehen. Zu dieser Gruppe gehören auch die Polyquaternium-Verbindungen (PQ-Verbindungen). Die Gemeinsamkeit dieser Verbindungen ist ein vierfachgebundenes Stickstoffatom (Ammoniumion). Ob es sich dann um ein wasserlösliches, gelbildendes oder flüssiges Polymer handelt, hängt unter anderem von der Kettenlänge, dem Verzweigungsgrad und der Quervernetzung ab.

Quartäre Ammoniumsalze wurden erstmals durch die Reaktion von tertiären Aminen mit Alkylhalogeniden hergestellt. Ihre antibakteriellen Eigenschaften wurden schnell erkannt, was 1935 zu der Anwendung als Desinfektionsmittel geführt hat. Heutzutage finden sie ein breites Anwendungsgebiet in Form von Polymeren, welches von Körperpflegeprodukten und Faserverstärkungsmitteln in der Papierherstellung bis hin zu Fällungsmitteln in der Abwasserbehandlung und als Feuchtigkeitssensoren im biomedizinischen Bereich reicht (Ferguson & Meyerhoff, 2017a). Mittlerweile werden sie weltweit eingesetzt, insbesondere in Shampoos und Haarspülungen, welche direkt nach der Anwendung in das Abwasser gelangen, wodurch von den PQ-Verbindungen ein Risiko für Wasserorganismen entstehen kann.

PQ-Verbindungen finden durch ihre besonderen Eigenschaften innerhalb der EU unterschiedlichste Verwendungen, jedoch bestehen Wissenslücken hinsichtlich der exakten strukturellen Zusammensetzung der verschiedenen PQ-Verbindungen, was eine fundierte Bewertung potenzieller Umweltrisiken erschwert. Im Jahr 2018 hat das Umweltbundesamt (UBA) bereits einen Bericht bezüglich der Zusammensetzung, Abbaubarkeit und Ökotoxizität wasserlöslicher, flüssiger und gelbildender Polymere erstellt. In diesem wurde festgestellt, dass speziell PQ-Verbindungen schädliche Umweltauswirkungen aufweisen können.

¹ Wasserlösliche Polymere sind Stoffe, welche gemäß Artikel 3 Nummer 5 der REACH-VO als Polymere anzusehen sind und zudem bei einer Temperatur von 20°C und Normaldruck eine Löslichkeit bzw. Extrahierbarkeit in destilliertem Wasser von mindestens 10 mg/L nach den in der Verordnung (EG) Nr. 440/2008 festgelegten Testmethoden (A.20.) aufweisen.

² Gelbildende Polymere sind Stoffe, welche gemäß Artikel 3 Nummer 5 der REACH-VO als Polymere anzusehen sind und zudem bei einer Temperatur von 20°C und Normaldruck die Fähigkeit besitzen, Wasser in das Polymernetzwerk aufzunehmen und dabei aufzuquellen, ohne dabei die Definition eines wasserlöslichen Polymers zu erfüllen.

³ Flüssige Polymere sind Stoffe, welche gemäß Artikel 3 Nummer 5 der REACH-VO als Polymere anzusehen sind und zudem bei einer Temperatur von 20°C und Normaldruck im flüssigen Aggregatzustand vorliegen.

Die bisherigen Einschätzungen des Umweltbundesamtes basieren größtenteils auf den Selbsteinstufungen der Hersteller, die gemäß der CLP-Verordnung (EG 1272/2008)⁴ in Form von Sicherheitsdatenblättern von den Herstellern anzugeben sind.

Dieses Gutachten soll daher an die bisherigen Untersuchungen des Umweltbundesamtes anknüpfen, indem der derzeitige wissenschaftliche Kenntnisstand durch eine umfassende und systematische Literaturrecherche untersucht und strukturiert zusammengefasst wird. Durch die Befragung von Herstellern und weiterer relevanter Akteure sollen zusätzliche Daten und Informationen erfasst werden.

Das übergeordnete Ziel dieses Gutachtens ist es, einen umfassenden Überblick über folgende Aspekte zu gewinnen:

- ▶ Struktur, Zusammensetzung und Diversität eingesetzter PQ-Verbindungen,
- ▶ Verwendung der eingesetzten PQ-Verbindungen,
- ▶ Hergestellte bzw. importierte Mengen von PQ-Verbindungen,
- ▶ Potenzielle Umweltgefährdungen ausgehend von eingesetzten PQ-Verbindungen (ökotoxikologische, persistente und bioakkumulierende Eigenschaften).

Dabei soll soweit möglich auch die Derivatisierung (Derivat = struktureller Abkömmling) der Polymere mitbeachtet werden. Mit Hilfe der gesammelten Erkenntnisse soll eine Gruppierung der PQ-Verbindungen auf Basis der assoziierten Umweltgefährdungspotentiale und unter Berücksichtigung der potenziell verantwortlichen Strukturkomponenten vollzogen werden.

Vorgehensweise

Zur gezielten Informationserfassung und -auswertung wurden alle für das Projekt relevanten Informationen in einer Matrix gesammelt und der jeweiligen Quelle zugeordnet.

Zunächst wurde die Europäische Kosmetik-Datenbank (CosIng) nach PQ-Verbindungen durchsucht, wobei 109 individuelle PQ-Verbindungen gefunden werden konnten. Aufbauend auf den gefundenen PQ-Verbindungen wurde zunächst nach Sicherheitsdatenblättern (SDS), Produktkatalogen und technischen Datenblättern/Factsheets recherchiert und diese gesichtet.

In einem nächsten Schritt wurden die Informationen, die bereits in dem UBA-Bericht enthalten sind, in die Matrix übertragen und den jeweiligen PQ-Verbindungen zugeordnet. Anschließend wurde eine Literaturrecherche durchgeführt und dabei ein Suchstring erstellt, welcher alle potenziell projektrelevanten Informationen abdeckt, wie z.B. Emissionen, Ökotoxizität, Molmasse und Ladungsdichte der eingesetzten PQ-Verbindungen. Dieser Suchstring wurde anschließend in die Europe PMC und PubMed Datenbanken eingegeben. Anhand der Literaturrecherche wurden über 300 Publikationen identifiziert, die anschließend auf ihre Relevanz untersucht wurden. Als relevant wurden 37 Publikationen eingestuft, deren projekt-relevante Inhalte ausgewertet und in die Matrix übertragen wurden.

Anschließend wurden entsprechend den bei der Internet- und Literaturrecherche identifizierten, relevanten Anwendungen von Polyquaterniumverbindungen relevante Hersteller, Anwender und sonstige Fachexperten identifiziert. Basierend auf den Ergebnissen der Internet- und Literaturrecherche bzw. den dabei identifizierten Lücken wurden Fragen entwickelt, in einen Online-Fragebogen eingearbeitet und an die identifizierten Stakeholder versendet. Aufbauend

⁴ Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006

auf den durch die Umfrage erhaltenen Informationen und noch vorhandenen Lücken wurden anschließend noch gezielt Experteninterviews durchgeführt. Insgesamt wurden vier Stakeholder in Telefoninterviews nochmals vertieft zu dem Thema befragt. Die daraus gewonnenen Ergebnisse können im Anhang A.1.3 gefunden werden.

Im Rahmen des Projekts wurden anschließend noch weitere Experten per Mail oder Telefon kontaktiert, um die noch offenen Fragen, die sich hauptsächlich auf die Herstellungsmengen von PQ-Verbindungen bezogen, zu adressieren. Die befragten Experten stammen dabei aus der Chemie-, Kosmetik-, Wasser- und Papierindustrie, sowie aus der Forschung. Ebenfalls wurden nicht-staatliche Organisationen und private Verbände kontaktiert. Insgesamt konnten noch 16 weitere Experten identifiziert und kontaktiert werden.

Generell konnten nur wenige neue Informationen und Daten durch die Befragung gewonnen werden. Oft wurde geäußert, dass das Thema der PQ-Verbindungen nicht relevant ist oder dass keine Daten dazu vorliegen. Einige Verbände haben ihre Mitglieder befragt, jedoch oft keine oder nur sehr wenige Antworten ohne konkrete Daten erhalten.

Chemie und chemischer Aufbau

Die positiven Ladungen, die entlang der Polymerkette von PQ-Verbindungen liegen, verleihen diesen Polymeren besonders vielfältige Eigenschaften, wodurch sie in vielen Anwendungsgebieten eingesetzt werden. In den meisten Fällen werden sie mittels radikalischer Polymerisation hergestellt, wobei oft zwei oder mehr verschiedene Monomersorten eingesetzt werden (Copolymere), jedoch gibt es auch PQ-Verbindungen mit nur einer Monomersorte (Homopolymer). Mindestens eines dieser Monomere besitzt ein aliphatisches oder aromatisches Amin (z.B. primäre, sekundäre und tertiäre Amine sowie Imidazole, Pyridine und viele weitere), welches nach der Polymerisation in ein quartäres Ammoniumion umgewandelt wird. Neben den rein synthetisch hergestellten PQ-Verbindungen gibt es auch PQ-Verbindungen, welche auf natürlich vorkommenden Materialien (Biopolymeren) basieren. PQ-10 wird zum Beispiel aus Hydroxycellulose und mittels Trimethylamin quarternisierten Epichlorhydrin hergestellt (siehe Abbildung 2).

Für die mechanischen und chemischen Eigenschaften von PQ-Verbindungen sind zum einen die eingesetzten Monomere, zum anderen aber auch die Molmasse und Ladungsdichte der jeweiligen PQ-Verbindung ausschlaggebend. Je größer die Molmasse eines Polymers, desto höher dessen Viskosität in Lösung. Je nach Anwendung werden daher unterschiedliche Molmassen verwendet, je nachdem ob die PQ-Verbindung als Tensid, Verdickungsmittel, Fällungsmittel etc. verwendet wird.

Die Ladungsdichte hängt zum einen vom Grad der Quaternisierung ab, zum anderen aber auch von dem Verhältnis der eingesetzten Monomere. Je mehr quartäre Stickstoffatome im Polymer vorhanden sind, desto höher die Ladungsdichte des Moleküls. Je nach Verhältnis der eingesetzten Monomere können entweder mehr quartäre Ammoniumeinheiten, oder weniger quartäre Ammoniumeinheiten in das Polymer eingebaut werden. Im Falle des PQ-10 hängt die Ladungsdichte davon ab, wie viele quarternisierte Seitenketten vorhanden sind und kann dadurch auch gesteuert werden, je nachdem, ob die Anwendung eine hohe oder niedrige Ladungsdichte benötigt.

Die positiven Ladungen innerhalb des Moleküls verleihen den Polymeren eine Reihe an besonderen Eigenschaften. Zum einen werden sie dadurch wasserlöslich, jedoch bekommen sie auch antistatische Eigenschaften und können an negativ geladene Oberflächen und Moleküle binden. Diese Eigenschaft wird vor allem in der Anwendung in Shampoos und Haarspülungen sowie als Fällungsmittel in Abwasseranlagen verwendet, verleiht den PQ-Verbindungen jedoch auch ihre Ökotoxizität (Duis et al., 2021).

Anwendungen und Konzentrationen

Der Einsatz der PQ-Verbindungen hängt von der Art der PQ-Verbindung, deren Molmasse und Ladungsdichte ab. Durch die vielen Anpassungsmöglichkeiten gibt es viele verschiedene Verbindungen mit vielen verschiedenen Anwendungen. Einen Zusammenhang zwischen der Ladungsdichte/Struktur und der Anwendung konnte nicht erkannt werden, jedoch werden bestimmte PQ-Verbindungen bevorzugt in spezialisierten Anwendungen verwendet. Zum Beispiel wird PQ-10 in Kosmetikprodukten wie Shampoos und Haarspülungen als Verdickungs- und Konditionierungsmittel mit Anwendungskonzentrationen zwischen 0,01 und 10% verwendet (Ferguson & Meyerhoff, 2017b), jedoch kann es auch in anderen Körperpflegeprodukten, wie Mascara, Makeup, Haarsprays sowie Hautpflegeprodukten, verwendet werden. Die Konzentrationen schwanken dabei zwischen 0,1-5% (Elder, 1988). PQ-6 wird ebenfalls in Haar- und Hautpflegeprodukten verwendet, jedoch findet dieses Polymer auch Anwendung in Kläranlagen und bei der Papierherstellung als Fällungs- bzw. antimikrobielles Mittel (Carmona-Ribeiro & de Melo Carrasco, 2013; Ferguson & Meyerhoff, 2017a). Zur Fällung von Schweb- und gelösten Stoffen wird es ebenfalls bei der Ölförderung und in der Bergbauindustrie verwendet (Carmona-Ribeiro & de Melo Carrasco, 2013; ECCC, 2020). Für diese Anwendungen kann ebenfalls PQ-33 verwendet werden (ECCC, 2020). Beide Polymere weisen höhere Ladungsdichten auf, wodurch sie sich gut als Fällungsmittel eignen, da die Schweb- und gelösten Stoffe stärker anziehen und binden. Die positiven Ladungen verleihen den PQ-Verbindungen ihre ökotoxischen Eigenschaften, was in manchen Fällen bewusst genutzt wird. PQ-1 wird vor allem als antimikrobielles Mittel in Kontaktlinsenlösungen verwendet (Matoba et al., 2016) und PQ-42 wird in Algiziden und der Wasseraufbereitung in Schwimmbecken verwendet (ClearView, 2015). Weitere Anwendungen von PQ-Verbindungen umfassen unter anderem z.B. Deos, Seifen, Wachse, Cremes und Haarfärbemittel. Allgemein kann festgehalten werden, dass die meisten PQ-Verbindungen in der Kosmetikindustrie verwendet werden.

In Tabelle 3 sind alle im Rahmen des Projekts identifizierten Verwendungen von PQ-Verbindungen in Produkten mitsamt erwähnten Anwendungskonzentrationen dargestellt.

Angaben zu Produktions-, Verwendungs-, Import- und Exportmengen

In der Literatur sind nur wenige Daten zu den Produktionsmengen vorhanden. Beispielsweise wird in einem Bericht über Mikroplastik und synthetische Kunststoffe in Kosmetikprodukten von 2018 von einer Menge von 23.700 t bzw. 23.200 t an gelösten Polymeren gesprochen, welche jährlich in Deutschland aus Kosmetik- bzw. Waschprodukten in das Abwassersystem eingetragen werden (Bertling et al., 2018). Hierzu gehören jedoch auch anionische Polymere, wodurch kein Rückschluss auf die Menge an PQ-Verbindungen möglich ist.

In den Experteninterviews konnten nur wenige Produktions- und Verwendungsdaten zu bestimmten PQ-Verbindungen erhalten werden, welche in der folgenden Tabelle 1 zusammengefasst sind.

Tabelle 1: Produktions- und Verwendungsmengen von bestimmten PQ-Verbindungen aus Experteninterviews

Typ	PQ-Verbindung	Menge [t/a]	Import/Export [t/a]
Produktion	Polydiallylverbindung	4,1	3,7 Export in nicht-EU Länder
	Copolymer aus PQ-6 und Diallylamin	125	109 Export in nicht-EU Länder
	PQ-6	10	4,7 Export in nicht-EU Länder
Verwendung	PQ-6	1	Ware wird von deutschen Händlern bezogen

Aufgrund der schlechten Datenlage können keine Schlüsse gezogen werden.

Für die nordischen Länder gibt es eine Datenbank, welche die Verwendungsmengen von Chemikalien in bestimmten Produkten darstellt (SPIN-Datenbank), welche im Rahmen des Projektes ebenfalls nach PQ-Verbindungen gesichtet wurde. In Tabelle 5 sind die Verwendungsdaten von den gefundenen PQ-Verbindungen für die einzelnen Länder (Dänemark, Norwegen, Schweden, Finnland) ja nach Verfügbarkeit der Daten für das Jahr 2019 dargestellt.

Von den Daten kann erkannt werden, dass nur ausgewählte PQ-Verbindungen in den nordischen Ländern eingesetzt werden. Dazu gehören vor allem PQ-6, PQ-33 und PQ-52. PQ-6 wird dabei größtenteils zur Herstellung von Papier, Pappe und anderen Chemikalien verwendet und dient dabei als Koagulant und Fällungsmittel. PQ-33 wird insbesondere in der Abwasser- und Abfallindustrie sowie bei der Herstellung von Papier und Pappe ebenfalls als Koagulant und Fällungsmittel verwendet. PQ-52 wird ebenfalls zur Herstellung von Chemikalien, Papier und Pappe und Kunststoffen verwendet, jedoch findet es auch Anwendung in der Förderung von Öl und Gas. Es wird dabei zur Prozessregelung und als Reinigungsmittel verwendet (SPIN, 2022). Es kann angenommen werden, dass diese 3 Polymere auch in Deutschland von größerer Bedeutung sind.

Generell fehlen konkrete Daten zu den Herstellungs- und Verwendungsmengen von PQ-Verbindungen in Deutschland und Europa, weshalb hier noch weiterer Forschungs- und Aufklärungsbedarf besteht.

Freisetzung in die Umwelt und Ökotoxizität

Durch die häufigen Anwendungen von PQ-Verbindungen in Kosmetik- und Körperpflegeprodukten gelangen sie meist rückstandslos ins Abwasser und letztendlich in Abwasserbehandlungsanlagen. Viele der ankommenden ungelösten, makroskopischen Polymere können mittels physikalischer Trennverfahren (z.B. Filterung) abgetrennt werden, jedoch sind PQ-Verbindungen wasserlöslich und stellen daher oftmals ein Problem dar. Durch ihre positiven Ladungen binden sie stark an gelösten organischen Kohlenstoff (DOC; englisch: dissolved organic carbon), besonders an negativ geladene DOC-Komponenten, wie z.B. Huminsäuren und Lignin. Dieser Effekt wird umso stärker, je länger das Molekül ist, wodurch PQ-Verbindungen häufig an den Klärschlamm binden (Duis et al., 2021). Diese Eigenschaft wird auch in den Abwasserbehandlungsanlagen bewusst verwendet, indem absichtlich z.B. PQ-6 bzw. PQ-7 als Flockungsmittel hinzugegeben wird, um Kolloide und Schwebstoffe, welche negativ geladen sind, zu entfernen (ECCC, 2020). Der Sorptionsprozess ist im Wesentlichen irreversibel und die beiden Stoffe fallen als ungeladener, nicht wasserlöslicher Komplex aus (Duis et al., 2021). Hierdurch sollten solche Anwendungen minimale Freisetzungsmengen der PQ-Verbindungen in die Gewässer haben, da sie sich in der Feststoffphase anreichern (Cumming et al., 2011).

Wie gut eine PQ-Verbindung in einer Kläranlage aus der Wasserphase entfernt werden kann, hängt dabei unter anderem vom Partitionskoeffizienten der Verbindung ab. Empirische

Messungen für die Wirksamkeit von Kläranlagen bei der PQ-Entfernung konnten nicht identifiziert werden. Der Partitionskoeffizient gibt das Verhältnis der Konzentration einer Verbindung im Feststoff zur Konzentration einer Verbindung in der flüssigen Phase an. Bei den PQ-Verbindungen schwankt der Wert zwischen 230 – 2.200 L/kg je nach Ladungsdichte des Polymers (analysierte PQ-Verbindungen: PQ-6, PQ-10, PQ-11, PQ-28 und PQ-55) (Cumming et al., 2011). Ein höherer Wert (>100) bedeutet, dass sich der Großteil der Verbindung eher in der Feststoff- als in der Flüssigphase befindet. Für die Kläranlagen bedeutet das, dass sich die PQ-Verbindungen im Klärschlamm anreichern. In Deutschland wird der Klärschlamm zu drei Vierteln thermisch entsorgt, wobei angenommen werden kann, dass die PQ-Verbindungen zerstört werden. Das restliche Viertel wird stofflich verwertet, indem es in der Landwirtschaft oder bei landwirtschaftsbaulichen Maßnahmen eingesetzt wird (Destatis, 2021). Hierbei kann davon ausgegangen werden, dass ein Viertel der PQ-Verbindungen nicht zerstört wird, sondern wieder in die Umwelt gelangen kann. Das gereinigte Wasser einer Kläranlage wird meistens in die europäischen Oberflächengewässer geleitet, wodurch die PQ-Verbindungen mit Wasserorganismen interagieren können, jedoch kann angenommen werden, dass sie, dort angekommen, relativ schnell an das Sediment binden und somit nicht bioverfügbar sind (Duis et al., 2021).

Um mit einem Lebewesen interagieren zu können, tritt ein Molekül in den meisten Fällen in eine Zelle eines Organismus ein. Zwingend notwendig ist dies jedoch nicht. Für den Zelleintritt einer chemischen Verbindung wird generell ein Molekulargewichtsbereich zwischen 500 - 1.000 g/mol angegeben. Oberhalb dieses ist ein Molekül zu groß, um von einer Zelle aufgenommen zu werden, jedoch werden diese Grenzen zurzeit wissenschaftlich diskutiert (Duis et al., 2021; Lohmann et al., 2020; Pecquet et al., 2019; Roy, 2020). Zudem müssen die Polymere wasserlöslich sein, um mit einem aquatischen Organismus interagieren zu können (Roy, 2020).

Da die gängigen Polymere beispielsweise wegen ihrer mechanischen Eigenschaften, aber auch Eigenschaften in Lösungsmitteln (die Viskosität einer Lösung nimmt mit dem Molekulargewicht des gelösten Polymers zu), oft höhere Molekulargewichte als 1.000 g/mol aufweisen und wasserunlöslich sind, werden sie toxikologisch generell als unbedenklich betrachtet (Roy, 2020). Da sie meistens zu groß sind, um von Lebewesen aufgenommen zu werden, ist das Bioakkumulationspotential erwartungsgemäß gering (ECETOC, 2021).

Die meisten PQ-Verbindungen sind jedoch wasserlöslich, was an ihren positiven Ladungen liegt, welche wiederum Ursache für potentielle ökotoxische Eigenschaften sein können. Die positiv geladenen PQ-Verbindungen binden an die negativ geladene Lipiddoppelschicht in Zellmembranen und an der äußeren Zellwand von Algen. Durch das Anlagern der PQ-Verbindungen an die äußere Barriere von Mikroorganismen, kann diese aufgebrochen werden, wodurch zum einen die Zellstruktur, zum anderen aber auch die Transportmechanismen gefährdet werden (Carmona-Ribeiro & de Melo Carrasco, 2013; Duis et al., 2021; Pereira et al., 2018). In Fischen binden die PQ-Verbindungen an die negativ geladene Oberfläche der Kiemen, wodurch deren Struktur, Funktion und Ionenregulierung gestört werden (Pereira et al., 2018). In beiden Fällen wird davon ausgegangen, dass die PQ-Verbindungen nicht in die Zellen eintreten (Pereira et al., 2018).

Um die Ökotoxizität von Chemikalien erfassen zu können, werden standardisierte Tests durchgeführt. Diese basieren z.B. auf den Richtlinien der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD). Gemessen werden bei der Ökotoxizität Effektkonzentrationen (EC) und Letalkonzentrationen (LC) in Modellökosystemen. Diese Konzentrationen werden häufig mit Nummern (z.B. 10, 20, 50, 90) versetzt, welche angeben, welche Anteile der untersuchten Population betroffen sind. Z.B. gibt LC_{50} die letale Konzentration an, bei der 50% der beobachteten Population gestorben ist. Bei der Effektkonzentration hingegen wird die Konzentration betrachtet, ab der ein Effekt z.B. bezüglich der Reproduktion, Wachstum oder Überlebensrate auftritt (ECHA, 2008). Hierbei können verschiedene Populationen von Einzellern bis hin zu weiter

entwickelten Organismen untersucht werden wie z.B. Algen, wirbellose Tiere, Krebstiere, Fische und Bakterien, wobei Tests sowohl für die akute (d.h. einmaliger Kontakt mit der Substanz) als auch chronische (d.h. dauerhafter Kontakt mit der Substanz) Ökotoxizität durchgeführt werden. Je nach gemessener Konzentration kann von keiner, niedriger, moderater und hoher Ökotoxizität ausgegangen werden (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Einstufung von Ökotoxizitäten. Basierend auf (Duis et al., 2021).

	Keine Ökotoxizität	Niedrige Ökotoxizität	Moderate Ökotoxizität	Hohe Ökotoxizität
Akut LC50 oder EC50	>100 mg/L	>10 - ≤ 100 mg/L	>1 - ≤ 10 mg/L	≤1 mg/L
Chronisch NOEC oder EC10	>10 mg/L	>1 - ≤ 10 mg/L	>0,1 - ≤ 1 mg/L	≤0,1 mg/L

Hierbei sollte erwähnt werden, dass die Testbedingungen oftmals nicht der Realität entsprechen. In realen aquatischen Medien können ungleich der Situation in einem Laborversuch DOC und Schwebstoffe im Wasser gefunden werden, an welche PQ-Verbindungen binden können, wodurch diese nicht mehr mit den aquatischen Organismen interagieren können. Dies kann zu einer tausendfachen Verringerung der Ökotoxizität führen (BAuA, 2018; ECCO, 2020). In traditionellen Toxizitätsstudien werden saubere Testmedien verwendet, welche die DOC- und Sedimentkonzentrationen von realen aquatischen Medien nicht akkurat widerspiegeln. Die gemessenen Ökotoxizitäten von kationischen Polymeren in den standardisierten Tests können somit höher sein, als sie es in der Realität wirklich sind (Roy, 2020).

Die amerikanische Umweltbehörde hat 2013 einen Zusammenhang zwischen der Struktur und der Ökotoxizität von kationischen Polymeren etabliert. Dieser beruht auf der Ladungsdichte und der Art der Hauptkette des Polymers (kohlenstoff-, silikon- oder biobasiert), woraus die aquatische Ökotoxizität abgeschätzt werden kann. Die Bewertung enthält ebenfalls einen auf der Ladungsdichte basierenden Minderungsfaktor, um den Einfluss von DOC und Schwebstoffen mitberücksichtigen zu können. Ein Zusammenhang zwischen Ökotoxizität und funktionellen Gruppen ist nicht dargestellt (US EPA, 2013).

Generell gibt es für PQ-Verbindungen nicht viele belastbare Ökotoxizitätsdaten. Falls Daten angegeben sind, fehlen oft entscheidende Merkmale bezüglich der getesteten Verbindung wie deren Ladungsdichte oder Molmasse, aber auch Daten bezüglich des Testmediums wie dessen Wasserhärte und DOC-Konzentration in diesem, wodurch die Vergleichbarkeit beeinträchtigt oder sogar unmöglich wird. Manche der analysierten Daten, besonders die analysierten SDS, geben ebenfalls nur einen Bereich für die Ökotoxizität an (z.B. 10-100 mg/L oder >100 mg/L). Tabelle 7 stellt die in der Recherche gefundenen Ökotoxizitäten dar. Die Strukturformeln der PQ-Verbindungen können in Anhang A.4 gefunden werden.

Aus zusätzlichen Angaben zu Ladungsdichte und Molmasse konnte aus den Daten abgeleitet werden, dass die PQ-Verbindungen mit zunehmender Ladungsdichte und abnehmender Molmasse toxischer werden. Dies wurde ebenfalls in anderen Studien bestätigt (BAuA, 2018; Duis et al., 2021; Roy, 2020). Ein Zusammenhang zwischen Strukturmerkmalen bzw. funktionellen Gruppen und der Ökotoxizität konnte nicht gefunden werden.

Eine Sortierung der erfassten Toxizitätsdaten nach den kritischen Konzentrationen ergab, dass diese bei den Algen tendenziell niedriger sind als bei den anderen Populationen. Die akuten EC₅₀-Werte liegen dabei oftmals unter 1 mg/L und die EC₁₀- und EC₂₀-Werte in den chronischen

Versuchen unterhalb 0,5 mg/L. Somit hätten alle analysierten PQ-Verbindungen eine hohe Ökotoxizität gegenüber Algen, jedoch gibt es für einige Verbindungen auch Werte oberhalb 1mg/L wie z.B. PQ-16, PQ-37 und PQ-80 und generell sind nicht viele Daten bezüglich Algen vorhanden.

Bei den Krebstieren, vor allem Daphnien, kann eine hohe Abhängigkeit von der Ladungsdichte erkannt werden. PQ-10 besitzt eine vergleichsweise geringe Ladungsdichte (~1 meq/g) und weist LC₅₀-Wert zwischen 34 und 669 mg/L auf, was auf eine niedrige bis nicht vorhandene Ökotoxizität schließen lässt (vergleiche Tabelle 6). Bei PQ-16 hingegen liegt der EC₅₀-Wert für Daphnien zwischen 0,1 und 31,5 mg/L, wobei die besagte Konzentration umso niedriger ist, je höher die Ladungsdichte des Polymers ist. Dieser Effekt kann ebenfalls bei PQ-7 gesehen werden, dessen EC₅₀-Werte für Daphnien zwischen 0,4 und >100 mg/L schwanken. Bei den Salzwasser Krebstieren liegen die LC₅₀-Werte von PQ-6 bedeutend höher zwischen 628 bis >1.000 mg/L, womit PQ-6 für diese Lebewesen nicht ökotoxisch ist, obwohl es eine hohe Ladungsdichte aufweist. Dies zeigt, dass die Wasserhärte bzw. im Wasser gelöste ionisch vorliegende Salze ebenfalls einen Einfluss auf die Ökotoxizität von PQ-Verbindungen haben (Duis et al., 2021).

Für Fische liegen die meisten Toxizitätsdaten vor. Für PQ-10 liegen die meisten EC₅₀-Werte unterhalb von 5 mg/L, jedoch gibt es auch Werte zwischen 10 und 100 mg/L. Bei den hierzu gefundenen Daten ist jedoch oft nicht klar, welche Ladungsdichte die Verbindungen besitzen (meistens nur als „niedrige Ladungsdichte“ gekennzeichnet). Die LC₅₀-Werte liegen auch meist unter 5 mg/L, womit PQ-10 für Fische nur moderat ökotoxisch wäre. Bei PQ-16 schwanken die LC₅₀-Werte zwischen 0,1 und 2,2 mg/L, wobei auch hier ein Zusammenhang zwischen der Ladungsdichte und der Ökotoxizität erkannt werden kann. Für PQ-42 schwanken die LC₅₀-Werte zwischen 0,044 und >600 mg/L, wobei die meisten Werte unter 1 mg/L liegen. Für keine der identifizierten Daten wurde jedoch eine Molmasse oder Ladungsdichte angegeben, womit die Werte nicht tiefgründiger analysiert werden können. Bei PQ-6 liegen die LC₅₀-Werte zwischen 0,066 und 100 mg/L, wobei die meisten Werte unterhalb von 1 mg/L liegen und sich daraus ebenfalls eine hohe Ökotoxizität für PQ-6 ergeben würde.

In den Bakterienkulturen in aktiviertem Klärschlamm wirkten die analysierten PQ-Verbindungen generell nicht toxisch (PQ-10 EC₅₀ >1.000 mg/L; PQ-16 EC₂₀ 100-1.000 mg/L; PQ-6 EC₅₀ und EC₀ ≥1.000). PQ-16 hatte einen EC₁₀-Wert zwischen 0,68 und 0,92 mg/L und PQ-7 einen EC₀-Wert zwischen 10 und 100 mg/L für das Bakterium *Pseudomonas putida*, was darauf schließen lässt, dass die PQ-Verbindungen in den Klärschlammversuchen stark an diesen binden und somit nicht mit den Organismen interagieren können (Duis et al., 2021).

Schlussfolgerung

Es kann geschlussfolgert werden, dass PQ-Verbindungen aufgrund ihrer Anwendungen einen hohen Eintrag in das Abwasser und schlussendlich in die Natur haben können. Infolge ihrer positiven Ladungen binden sie in der wässrigen Phase jedoch schnell an DOC und Schwebstoffe, fallen dadurch aus und sind nicht mehr bioverfügbar. Es wird daher angenommen, dass die reale Ökotoxizität niedriger als die im Labor gemessene ist. Ein Zusammenhang zwischen Struktur und Ökotoxizität konnte nicht erkannt werden, jedoch nimmt die Ökotoxizität mit höhere Ladungsdichte und abnehmenden Molekulargewicht zu. Der Eintrag solcher Verbindungen in das Abwasser sollte dennoch vermieden werden, da die meisten PQ-Verbindungen persistent sind und die Verbindungen als Verunreinigung in der Natur vorliegen. Selbst wenn PQ-Verbindungen an Schwebstoffe und DOC gebunden sind, kann eine Aufnahme mittels Nahrung durch aquatische Organismen nicht ausgeschlossen werden.

Summary

Background and objective

In Europe, the REACH Regulation (REACH-VO; EC No. 1907/2006), which has been in force since 2007, aims, among other things, to ensure the protection of human health and the environment against potential risks from chemicals. The scope of REACH basically covers all chemical substances, i.e. both substances used in industrial processes and substances that occur in everyday life in mixtures or articles. However, no registration or substance evaluation has to be carried out for polymers, as polymers are exempted from registration (Title II) and evaluation (Title VI) of substances according to Article 2(9) of REACH, which means that REACH does not regulate individual polymers. This means that the potentially harmful effects of polymers on the environment and human health cannot be assessed and regulated under REACH.

According to Article 3(5) of the REACH Regulation, a polymer is defined, in simplified terms, as a substance consisting of molecular chains of different lengths, whereby the molecules must lie within a given molecular weight range. Accordingly, traditional water-soluble⁵, gel-forming⁶ and liquid⁷ polymers are to be regarded as polymers with regard to the REACH Regulation. Polyquaternium compounds (PQ compounds) also belong to this group. The common feature of these compounds is a quadruple-bonded nitrogen atom (ammonium ion). Whether it is then a water-soluble, gel-forming or liquid polymer depends, among other things, on the chain length, the degree of branching and the cross-linking.

Quaternary ammonium salts were first produced by the reaction of tertiary amines with alkyl halides. Their antibacterial properties were quickly recognised, leading to their use as disinfectants in 1935. Today, they find a wide range of applications in the form of polymers, ranging from personal care products and fibre reinforcements in paper manufacturing to precipitants in wastewater treatment and as moisture sensors in the biomedical field (Ferguson & Meyerhoff, 2017a). These days, they are used all over the world, especially in shampoos and hair conditioners, which end up in the wastewater directly after application, which means that PQ compounds can pose a risk to aquatic organisms.

PQ compounds find a wide variety of uses within the EU due to their special properties, but there are gaps in knowledge regarding the exact structural composition of the various PQ compounds, which makes a sound assessment of potential environmental risks difficult. In 2018, the German Federal Environment Agency (UBA) already produced a report regarding the composition, degradability and ecotoxicity of water-soluble, liquid and gel-forming polymers. This report found that PQ compounds in particular can have harmful environmental effects.

The Federal Environment Agency's assessments to date are largely based on the manufacturers' self-classifications, which must be provided by manufacturers in the form of safety data sheets in accordance with the CLP Regulation (EC 1272/2008)⁸.

⁵ Water-soluble polymers are substances which are to be considered as polymers according to Article 3(5) of REACH and which also have a solubility or extractability in distilled water of at least 10 mg/L at a temperature of 20°C and normal pressure according to the test methods laid down in Regulation (EC) No 440/2008 (A.20.).

⁶ Gel-forming polymers are substances which, according to Article 3(5) of REACH, are to be considered as polymers and which also have the ability to absorb water into the polymer network at a temperature of 20°C and normal pressure, thereby swelling without fulfilling the definition of a water-soluble polymer.

⁷ Liquid polymers are substances which are to be regarded as polymers according to Article 3(5) of the REACH Regulation and which are also in the liquid state of aggregation at a temperature of 20°C and normal pressure.

⁸ Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006

This report is therefore intended to follow up on the previous studies of the Federal Environment Agency by examining the current state of scientific knowledge through a comprehensive and systematic literature review and summarising it in a structured manner. Additional data and information will be collected by interviewing manufacturers and other relevant stakeholders.

The overall objective of this report is to provide a comprehensive overview of the following aspects:

- ▶ Structure, composition and diversity of PQ compounds used,
- ▶ Use of the PQ compounds,
- ▶ Quantities of PQ compounds produced or imported,
- ▶ Potential environmental hazards based on PQ compounds used (ecotoxicological, persistent and bioaccumulative properties).

As far as possible, the derivatisation (derivative = structural descendant) of the polymers should also be taken into account. With the help of the collected findings, a grouping of the PQ compounds will be carried out on the basis of the associated environmental hazard potentials and taking into account the potentially responsible structural components.

Approach

For targeted information collection and evaluation, all information relevant to the project was collected in a matrix and assigned to the respective source.

First, the European Cosmetics Database ([CosIng](#)) was screened for PQ compounds and 109 individual PQ compounds were found. Based on the PQ compounds found, safety data sheets (SDS), product catalogues and technical data sheets/factsheets were searched and reviewed.

In a next step, the information already contained in the UBA report was transferred to the matrix and assigned to the respective PQ compounds. A literature search was then conducted, creating a search string covering all potentially project-relevant information, such as emissions, ecotoxicity, molar mass and charge density of the PQ compounds used. This search string was then entered into the [Europe PMC](#) and [PubMed](#) databases. Based on the literature search, over 300 publications were identified, which were then examined for relevance. Thirty-seven publications were classified as relevant, and their project-relevant contents were evaluated and transferred to the matrix.

Subsequently, relevant manufacturers, users and other experts were identified according to the relevant applications of polyquaternium compounds identified in the internet and literature research. Based on the results of the internet and literature research and the gaps identified, questions were developed, incorporated into an online questionnaire and sent to the identified stakeholders. Based on the information obtained through the survey and the remaining gaps, targeted expert interviews were then conducted. A total of four stakeholders were asked more in-depth questions on the topic in telephone interviews. The results of these interviews can be found in Appendix A.1.3.

Within the scope of the project, further experts were contacted by mail or telephone to address the remaining questions, which mainly related to the production quantities of PQ compounds. The experts interviewed were from the chemical, cosmetics, water and paper industries, as well as from research. Non-governmental organisations and private associations were also contacted. A total of 16 additional experts were identified and contacted.

In general, only little new information and data could be obtained through the survey. It was often expressed that the topic of PQ compounds is not relevant or that no data is available. Some associations asked their members, but often received no or very few answers without concrete data.

Chemistry and chemical structure

The positive charges that lie along the polymer chain of PQ compounds give these polymers particularly diverse properties, which means that they are used in many areas of application. In most cases, they are produced by means of radical polymerisation, often using two or more different types of monomers (copolymers), but there are also PQ compounds with only one type of monomer (homopolymer). At least one of these monomers has an aliphatic or aromatic amine (e.g. primary, secondary and tertiary amines as well as imidazoles, pyridines and many others), which is converted into a quaternary ammonium ion after polymerisation. In addition to the purely synthetically produced PQ compounds, there are also PQ compounds that are based on naturally occurring materials (biopolymers). PQ-10, for example, is produced from hydroxycellulose and epichlorohydrin quaternised by means of trimethylamine (see Abbildung 2).

The mechanical and chemical properties of PQ compounds are determined on the one hand by the monomers used, and on the other hand by the molar mass and charge density of the respective PQ compound. The greater the molar mass of a polymer, the higher its viscosity in solution. Depending on the application, different molar masses are therefore used, depending on whether the PQ compound is used as a surfactant, thickener, precipitant, etc.

The charge density depends on the one hand on the degree of quaternisation, but also on the ratio of the monomers used. The more quaternary nitrogen atoms there are in the polymer, the higher the charge density of the molecule. Depending on the ratio of the monomers used, either more quaternary ammonium units or fewer quaternary ammonium units can be incorporated into the polymer. In the case of PQ-10, the charge density depends on how many quaternised side chains are present and can thus also be controlled depending on whether the application requires a high or low charge density.

The positive charges within the molecule give the polymers a number of special properties. For one, they become water-soluble, but they also acquire antistatic properties and can bind to negatively charged surfaces and molecules. This property is mainly used in shampoos and hair conditioners and as precipitants in wastewater treatment plants, but it also gives the PQ compounds their ecotoxicity (Duis et al., 2021).

Applications and concentrations

The use of the PQ compounds depends on the type of PQ compound, its molar mass and charge density. Due to the many adaptation possibilities, there are many different compounds with many different applications. A correlation between the charge density/structure and the application could not be identified, but certain PQ compounds are preferred in specialised applications. For example, PQ-10 is used in cosmetic products such as shampoos and hair conditioners as a thickening and conditioning agent with application concentrations between 0.01 and 10% (Ferguson & Meyerhoff, 2017b), but it can also be used in other personal care products such as mascara, makeup, hair sprays as well as skin care products. The concentrations vary between 0.1-5%. (Elder, 1988). PQ-6 is also used in hair and skin care products, but this polymer is also used in wastewater treatment plants and in paper manufacturing as a precipitant or antimicrobial agent. (Carmona-Ribeiro & de Melo Carrasco, 2013; Ferguson & Meyerhoff, 2017a). For the precipitation of suspended and dissolved substances, it is also used in oil extraction and in the mining industry (Carmona-Ribeiro & de Melo Carrasco, 2013; ECCC, 2020). PQ-33 can also be

used for these applications (ECCC, 2020). Both polymers have higher charge densities, which makes them well suited as precipitants, as the suspended and dissolved substances attract and bind more strongly. The positive charges give the PQ compounds their ecotoxic properties, which is deliberately used in some cases. PQ-1 is mainly used as an antimicrobial agent in contact lens solutions (Matoba et al., 2016) and PQ-42 is used in algacides and water treatment in swimming pools (ClearView, 2015). Other applications of PQ compounds include e.g. deodorants, soaps, waxes, creams and hair dyes. In general, it can be stated that most PQ compounds are used in the cosmetics industry.

Tabelle 3 shows all the uses of PQ compounds in products identified in the project, together with the application concentrations.

Information on production, use, import and export volumes

There is little data available in literature on production volumes. For example, a report on microplastics and synthetic plastics in cosmetic products from 2018 mentions a quantity of 23,700 t and 23,200 t of dissolved polymers, respectively, which are discharged annually from cosmetic and washing products into the wastewater system in Germany (Bertling et al., 2018). However, this also includes anionic polymers, which means that no conclusion can be drawn about the quantities of the PQ compounds.

In the expert interviews, only few production and use data on certain PQ compounds could be obtained, which are summarised in the following Table 1.

Table 1: Production and use quantities of certain PQ compounds from expert interviews

Type	PQ compounds	Quantity [t/a]	Import/Export [t/a]
Production	Polydiallyl compound	4.1	3.7 Export in non-EU countries
	Copolymer of PQ-6 and Diallylamin	125	109 Export in non-EU countries
	PQ-6	10	4.7 Export in non-EU countries
Use	PQ-6	1	Goods are sourced from German suppliers

No conclusions can be drawn due to the poor data situation.

For the Nordic countries, there is a database showing the use levels of chemicals in certain products (SPIN database), which was also screened for PQ compounds within the framework of the project. Tabelle 5 shows the usage data of the PQ compounds found for the individual countries (Denmark, Norway, Sweden, Finland) depending on the availability of the data for 2019.

From the data it can be seen that only selected PQ compounds are used in the Nordic countries. PQ-6 is mostly used in the production of paper, cardboard and other chemicals as a coagulant and precipitant. PQ-33 is also used as a coagulant and precipitant, particularly in the wastewater and waste industry and in the manufacture of paper and cardboard. PQ-52 is also used in the production of chemicals, paper and cardboard and plastics, but it is also used in the extraction of oil and gas. It is used for process control and as a cleaning agent (SPIN, 2022). It can be assumed that these 3 polymers are also of major importance in Germany.

In general, there is a lack of concrete data on the production and use quantities of PQ compounds in Germany and Europe, which is why there is still a need for further research and clarification in this area.

Release into the environment and ecotoxicity

Due to the frequent applications of PQ compounds in cosmetics and personal care products, they usually completely enter the wastewater and ultimately wastewater treatment plants. Many of the incoming undissolved macroscopic polymers can be separated by physical separation processes (e.g. filtration), but PQ compounds are water-soluble and therefore often pose a problem. Due to their positive charges, they bind strongly to dissolved organic carbon (DOC), especially to negatively charged DOC components such as humic acids and lignin. This effect becomes stronger the longer the molecule, which means that PQ compounds often bind to the sewage sludge (Duis et al., 2021). This property is also deliberately used in wastewater treatment plants by intentionally adding e.g. PQ-6 or PQ-7 as a flocculant to remove colloids and suspended solids, which are negatively charged (ECCC, 2020). The sorption process is essentially irreversible and the two substances precipitate as an uncharged, non-water-soluble complex (Duis et al., 2021). As a result, such applications should have minimal release rates of PQ compounds into water bodies as they accumulate in the solid phase (Cumming et al., 2011).

How well a PQ compound can be removed from the water phase in a wastewater treatment plant depends, among other things, on the partition coefficient of the compound. Empirical measurements for the effectiveness of wastewater treatment plants in PQ removal could not be identified. The partition coefficient indicates the ratio of the concentration of a compound in the solid to the concentration of a compound in the liquid phase. For PQ compounds, the value varies between 230 - 2,200 L/kg depending on the charge density of the polymer (analysed PQ compounds: PQ-6, PQ-10, PQ-11, PQ-28 and PQ-55) (Cumming et al., 2011). A higher value (>100) means that the majority of the compound is in the solid phase rather than the liquid phase. For wastewater treatment plants, this means that the PQ compounds accumulate in the sewage sludge. In Germany, three quarters of the sewage sludge is disposed of thermally, whereby it can be assumed that the PQ compounds are destroyed. The remaining quarter is recycled by being used in agriculture or landscaping measures (Destatis, 2021). It can be assumed that a quarter of the PQ compounds is not destroyed but can re-enter the environment. The treated water from a sewage treatment plant is usually discharged into European surface waters, whereby the PQ compounds can interact with aquatic organisms, but once there it can be assumed that they quickly bind to the sediment and are therefore not bioavailable (Duis et al., 2021).

In order to be able to interact with a living being, a molecule in most cases enters a cell of an organism. However, this is not essential. A molecular weight range between 500 - 1,000 g/mol is generally given for the cell entry of a chemical compound. Above this, a molecule is too large to be taken up by a cell, but these limits are currently under scientific discussion (Duis et al., 2021; Lohmann et al., 2020; Pecquet et al., 2019; Roy, 2020). In addition, the polymers must be water-soluble in order to interact with an aquatic organism (Roy, 2020).

Due to their mechanical properties but also their properties in solvents (the viscosity of a solution increases with the molecular weight of the dissolved polymer), common polymers often have molecular weights higher than 1,000 g/mol and are insoluble in water, so they are generally considered to be toxicologically harmless (Roy, 2020). As they are usually too large to be taken up by living organisms, the bioaccumulation potential is expected to be low (ECETOC, 2021).

However, most PQ compounds are water-soluble due to their positive charges, which in turn can be the cause of potential ecotoxic properties. The positively charged PQ compounds bind to the negatively charged lipid bilayer in cell membranes and to the outer cell wall of algae. The attachment of the PQ compounds to the outer barrier of microorganisms can break this barrier, which on the one hand endangers the cell structure and on the other hand also the transport mechanisms (Carmona-Ribeiro & de Melo Carrasco, 2013; Duis et al., 2021; Pereira et al., 2018). In fish,

the PQ compounds bind to the negatively charged surface of the gills, disrupting their structure, function and ion regulation (Pereira et al., 2018). In both cases it is assumed that the PQ compounds do not enter the cells (Pereira et al., 2018).

In order to be able to determine the ecotoxicity of chemicals, standardised tests are carried out. These are based, for example, on the guidelines of the Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD). In ecotoxicity measurements, effect concentrations (EC) and lethal concentrations (LC) are measured in model ecosystems. These concentrations are often numbered (e.g. 10, 20, 50, 90) to indicate what percentage of the population is affected. E.g. LC₅₀ indicates the lethal concentration at which 50% of the observed population has died. The effect concentration, on the other hand, is the concentration at which an effect occurs, e.g. with regard to reproduction, growth or survival rate. (ECHA, 2008). Different populations ranging from unicellular organisms to more developed organisms can be tested, such as algae, invertebrates, crustaceans, fish and bacteria, with tests for both acute (i.e. single contact with the substance) and chronic (i.e. prolonged contact with the substance) ecotoxicity. Depending on the concentration measured, no, low, moderate and high ecotoxicity can be assumed.

Table 2: Classification of ecotoxicities. Based on (Duis et al., 2021)

	No ecotoxicity	Low ecotoxicity	Moderate ecotoxicity	High ecotoxicity
Acute LC ₅₀ or EC ₅₀	>100 mg/L	>10 - ≤ 100 mg/L	>1 - ≤ 10 mg/L	≤1 mg/L
Chronic NOEC or EC ₁₀	>10 mg/L	>1 - ≤ 10 mg/L	>0,1 - ≤ 1 mg/L	≤0,1 mg/L

It should be mentioned here that the test conditions often do not reflect reality. In real aquatic media, unlike the situation in a laboratory test, DOC and suspended solids can be found in the water to which PQ compounds can bind, preventing them from interacting with aquatic organisms. This can lead to a thousand-fold reduction in ecotoxicity (BAuA, 2018; ECCC, 2020). Traditional toxicity studies use clean test media that do not accurately reflect the DOC and sediment concentrations of real aquatic media. The measured ecotoxicities of cationic polymers in the standardised tests may therefore be higher than they really are in reality (Roy, 2020).

In 2013, the US Environmental Protection Agency established a link between the structure and ecotoxicity of cationic polymers. This is based on the charge density and the type of main chain of the polymer (carbon-based, silicone-based or bio-based), from which the aquatic ecotoxicity can be estimated. The assessment also includes a reduction factor based on charge density to take into account the influence of DOC and suspended solids. A correlation between ecotoxicity and functional groups is not presented (US EPA, 2013).

In general, there is not much robust ecotoxicity data for PQ compounds. If data are given, decisive characteristics regarding the tested compound such as its charge density or molar mass are often missing, but also data regarding the test medium such as its water hardness and DOC concentration, impairing comparability or even making it impossible. Some of the analysed data, especially the analysed SDS, also only give a range for ecotoxicity (e.g. 10-100 mg/L or >100 mg/L). Tabelle 7Tabelle 7 presents the ecotoxicities found in the search. The structural formulae of the PQ compounds can be found in Appendix A.4.

From additional information on charge density and molar mass, it could be deduced from the data that the PQ compounds become more toxic with increasing charge density and decreasing

molar mass. This was also confirmed in other studies (BAuA, 2018; Duis et al., 2021; Roy, 2020). A correlation between structural features or functional groups and the ecotoxicity could not be found.

Sorting the recorded toxicity data according to the critical concentrations showed that these tend to be lower in the algae than in the other populations. The acute EC_{50} values are often below 1 mg/L and the EC_{10} and EC_{20} values in the chronic experiments below 0.5 mg/L. Thus, all analysed PQ compounds would have a high ecotoxicity to algae, but for some compounds there are also values above 1mg/L such as PQ-16, PQ-37 and PQ-80 and in general not much data is available regarding algae.

In crustaceans, especially daphnia, a high dependence on charge density can be detected. PQ-10 has a comparatively low charge density (~ 1 meq/g) and shows LC_{50} values between 34 and 669 mg/L, indicating low to non-existent ecotoxicity (compare Table 2). For PQ-16, on the other hand, the EC_{50} value for daphnia ranges from 0.1 to 31.5 mg/L, with the said concentration being lower the higher the charge density of the polymer. This effect can also be seen with PQ-7, whose EC_{50} values for daphnia vary between 0.4 and >100 mg/L. In saltwater crustaceans, the LC_{50} values of PQ-6 are significantly higher between 628 to $>1,000$ mg/L, which means that PQ-6 is not ecotoxic to these organisms, although it has a high charge density. This shows that water hardness or ionic salts dissolved in water also have an influence on the ecotoxicity of PQ compounds. (Duis et al., 2021).

Most toxicity data are available for fish. For PQ-10, most EC_{50} values are below 5 mg/L, but there are also values between 10 and 100 mg/L. In the found data, it is however often not clear which charge density the compounds have (mostly only labelled as "Low charge density"). The LC_{50} values are also mostly below 5 mg/L, which means that PQ-10 would only be moderately ecotoxic to fish. For PQ-16, the LC_{50} values vary between 0.1 and 2.2 mg/L, whereby a correlation between charge density and ecotoxicity can also be recognised here. For PQ-42, LC_{50} values vary between 0.044 and >600 mg/L, with most values below 1 mg/L. However, no molar mass or charge density was given for any of the identified data, which means that the values cannot be analysed in more depth. For PQ-6, LC_{50} values range from 0.066 to 100 mg/L, with most values below 1 mg/L, which would also result in a high ecotoxicity for PQ-6.

In the bacterial cultures in activated sewage sludge, the analysed PQ compounds generally had no toxic effect (PQ-10 $EC_{50} >1,000$ mg/L; PQ-16 EC_{20} 100-1,000 mg/L; PQ-6 EC_{50} and $EC_0 \geq 1,000$). PQ-16 had an EC_{10} value between 0.68 and 0.92 mg/L and PQ-7 an EC_0 value between 10 and 100 mg/L for the bacterium *Pseudomonas putida*, suggesting that the PQ compounds in the sewage sludge experiments bind strongly to it and thus cannot interact with the organisms (Duis et al., 2021).

Conclusion

It can be concluded that due to their applications, PQ-compounds can have a high discharge into wastewater and ultimately into nature. However, as a result of their positive charges, they quickly bind to DOC and suspended solids in the aqueous phase, thereby precipitating and becoming no longer bioavailable. It is therefore assumed that the real ecotoxicity is lower than that measured in the laboratory. A correlation between structure and ecotoxicity could not be identified, but the ecotoxicity increases with higher charge density and decreasing molecular weight. The input of such compounds into wastewater should nevertheless be avoided, since most PQ compounds are persistent, and the compounds are present as pollutants in nature. Even if PQ compounds are bound to suspended matter and DOC, ingestion via food by aquatic organisms cannot be ruled out.

1 Hintergrund und Zielsetzung

1.1 Hintergrund

In Europa setzt sich die seit 2007 geltende REACH-Verordnung (REACH-VO; EG Nr. 1907/2006) u.a. zum Ziel, den Schutz der menschlichen Gesundheit und der Umwelt vor potenziellen Risiken durch Chemikalien sicherzustellen. Sie hat daher Auswirkungen sowohl auf Hersteller und Importeure als auch auf Verarbeiter und Verbraucher. Unternehmen müssen, um die Vorgaben der Verordnung zu erfüllen, die Risiken von in der EU hergestellten bzw. in Verkehr gebrachten Stoffen identifizieren und nachweislich aufzeigen, wie die sichere Verwendung der Stoffe gewährleistet werden kann. Falls ein Stoff registrierungspflichtig ist, müssen die Unternehmen bei der European Chemicals Agency (ECHA) ein Registrierungsdossier einreichen, in dem die schädlichen Wirkungen der Chemikalie auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt beurteilt werden.

Der Geltungsbereich von REACH umfasst grundsätzlich alle chemischen Stoffe, also sowohl Stoffe, die in industriellen Prozessen verwendet werden, als auch Stoffe, die im täglichen Leben in Gemischen oder Erzeugnissen vorkommen. Für Polymere muss jedoch keine Registrierung oder Stoffbewertung durchgeführt werden, da Polymere gemäß Artikel 2 Absatz 9 der REACH-VO von der Registrierung (Titel II) und Bewertung (Titel VI) der Stoffe ausgenommen sind, womit REACH keine Regulierung einzelner Polymere beinhaltet. Hierdurch können die potentiell schädlichen Auswirkungen von Polymeren auf die Umwelt und die menschliche Gesundheit nicht mittels der REACH-VO bewertet und reguliert werden. Um die schädlichen Auswirkungen von Polymeren zu vermeiden bzw. zu verringern, wurden bereits anderweitige Maßnahmen ergriffen. Beispielsweise hat die ECHA Anfang 2019 eine EU-weite Regulierung für Mikroplastik in Produkten vorgeschlagen.

Laut Artikel 3 Absatz 5 der REACH-VO ist ein Polymer, vereinfacht dargestellt, als Stoff definiert, der aus unterschiedlich langen Molekülketten besteht, wobei die Moleküle innerhalb eines vorgegebenen Molekulargewichtsbereichs liegen müssen. Die unterschiedlichen Molekulargewichte sind dabei auf die unterschiedliche Anzahl an Monomereinheiten zurückzuführen⁹. Entsprechend sind klassische wasserlösliche¹⁰, gelbildende¹¹ und flüssige¹² Polymere mit Blick auf die REACH-VO als Polymere anzusehen. Zu dieser Gruppe gehören auch die Polyquaternium-Verbindungen (PQ-Verbindungen). Diese Polymere sind weder von den Beschränkungen zu Mikroplastik in Produkten betroffen noch werden mögliche Risiken im Sinne der REACH-VO bewertet.

Die Gemeinsamkeit der PQ-Verbindungen ist ein vierfachgebundenes Stickstoffatom (Ammoniumion). Dadurch besitzt es eine chemisch in der Polymerkette verankerte positive Ladung (Kation), welche dem Molekül seine besonderen Eigenschaften verleiht. Eine negative Gegenladung, liegt auf einem nicht an das Polymer gebundenen Ion (Anion). Durch die eingebauten Ladungen in der Polymerkette erhöht sich die Affinität des Moleküls, sich in polaren Flüssigkeiten wie Wasser zu lösen bzw. Wasser aufzunehmen. Ob es sich dann um ein wasserlösliches,

⁹<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:02006R1907-20210215&from=EN>

¹⁰ Wasserlösliche Polymere sind Stoffe, welche gemäß Artikel 3 Nummer 5 der REACH-VO als Polymere anzusehen sind und zudem bei einer Temperatur von 20°C und Normaldruck eine Löslichkeit bzw. Extrahierbarkeit in destilliertem Wasser von mindestens 10 mg/L nach den in der Verordnung (EG) Nr. 440/2008 festgelegten Testmethoden (A.20.) aufweisen.

¹¹ Gelbildende Polymere sind Stoffe, welche gemäß Artikel 3 Nummer 5 der REACH-VO als Polymere anzusehen sind und zudem bei einer Temperatur von 20°C und Normaldruck die Fähigkeit besitzen, Wasser in das Polymernetzwerk aufzunehmen und dabei aufzuquellen, ohne dabei die Definition eines wasserlöslichen Polymers zu erfüllen.

¹² Flüssige Polymere sind Stoffe, welche gemäß Artikel 3 Nummer 5 der REACH-VO als Polymere anzusehen sind und zudem bei einer Temperatur von 20°C und Normaldruck im flüssigen Aggregatzustand vorliegen.

gelbildendes oder flüssiges Polymer handelt, hängt unter anderem von der Kettenlänge, dem Verzweigungsgrad und der Quervernetzung ab.

Quartäre Ammoniumsalze wurden erstmals durch die Reaktion von tertiären Aminen mit Alkylhalogeniden hergestellt. Ihre antibakteriellen Eigenschaften wurden schnell erkannt, was 1935 zu der Anwendung als Desinfektionsmittel geführt hat. 1960 wurden sie in Weichspülmittel benutzt und kurz danach, im Jahr 1965, ebenfalls als Phasentransferkatalysatoren. In den 1970er Jahren wurden ihre antielektrostatischen Eigenschaften in Holzschutzmitteln benutzt und in den 1980er Jahren wurden sie als Asphaltmodifikatoren eingesetzt. Am Ende des 20. Jahrhunderts wurden sie dann auch in Ton eingesetzt und in Kombination mit bestimmten Gegenionen auch als ionische Flüssigkeiten (Carmona-Ribeiro & de Melo Carrasco, 2013). Heutzutage finden sie ein breites Anwendungsgebiet in Form von Polymeren, welches von Körperpflegeprodukten und Faserverstärkungsmitteln in der Papierherstellung bis hin zu Fällungsmitteln in der Abwasserbehandlung und als Feuchtigkeitssensoren im biomedizinischen Bereich reicht (Ferguson & Meyerhoff, 2017a). Sie werden ebenfalls im Haushalt als Desinfektionsmittel eingesetzt, häufig auch in Kontaktlinsen und Seife (Bingham et al., 2019; Hildebrandt et al., 2012). Mittlerweile werden sie weltweit eingesetzt, vor allem jedoch in Kosmetikprodukten, insbesondere in Shampoos und Haarspülungen, welche direkt nach der Anwendung in das Abwasser gelangen, wodurch von den PQ-Verbindungen ein Risiko für Wasserorganismen entstehen kann.

Ihren Namen bekommen sie durch die Internationale Nomenklatur für kosmetische Inhaltsstoffe (Abkürzung INCI von englisch: International Nomenclature of Cosmetic Ingredients) welche von der „Personal Care Products Council“ (PCPC) etabliert wurde (Traupe et al., 2017). In der europäischen Kosmetikdatenbank CosIng wurden bis dato (Stand 2022) 109 individuelle PQ-Verbindungen hinterlegt.

Bei der Herstellung werden die synthetischen PQ-Verbindungen an die jeweiligen Anforderungen des Produktes entsprechend angepasst, wodurch sich zahlreiche unterschiedliche Polymerstrukturen, Ladungsdichten und Molekularmassenverteilungen ergeben. Das beeinträchtigt die Erfassung umweltrelevanter Daten, da der jeweilige Polymeraufbau und die eingesetzten Monomere das Umweltverhalten der Polymere beeinflussen können. Es wurden daher noch keine systematischen Daten bezüglich der potenziellen Gefahren für die Umwelt durch wasserlösliche, gelbildende und flüssige Polymere erhoben.

PQ-Verbindungen finden durch ihre besonderen Eigenschaften innerhalb der EU unterschiedlichste Verwendungen, jedoch bestehen Wissenslücken hinsichtlich der exakten strukturellen Zusammensetzung der verschiedenen PQ-Verbindungen, was eine fundierte Bewertung potenzieller Umweltrisiken erschwert.

Im Jahr 2018 hat das Umweltbundesamt (UBA) bereits einen Bericht bezüglich der Zusammensetzung, Abbaubarkeit und Ökotoxizität wasserlöslicher, flüssiger und gelbildender Polymere erstellt (BAuA, 2018). In diesem wurde festgestellt, dass speziell PQ-Verbindungen schädliche Umweltauswirkungen aufweisen können, was vor allem auf ihre persistenten und ökotoxikologischen Eigenschaften sowie hohe Freisetzungsmengen durch ihren Einsatz in Alltagsgütern wie Kosmetik- und Körperpflegeprodukten zurückzuführen ist.

Die bisherigen Einschätzungen des Umweltbundesamtes basieren größtenteils auf den Selbsteinstufungen der Hersteller, die gemäß der CLP-Verordnung (EG 1272/2008)¹³ in Form von Sicherheitsdatenblättern von den Herstellern anzugeben sind. Um die von PQ-Verbindungen ausgehenden Umweltgefährdungen beurteilen zu können, werden folgende Informationen benötigt:

¹³ Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006

1. Detailliertere Kenntnisse über die Struktur und Zusammensetzung der eingesetzten Verbindungen,
2. Informationen zu verwendeten und freigesetzten Mengen sowie
3. Daten zum Verhalten und Verbleib der Verbindungen in der Umwelt.

Dieses Gutachten soll daher an die bisherigen Untersuchungen des Umweltbundesamtes anknüpfen, indem der derzeitige wissenschaftliche Kenntnisstand durch eine umfassende und systematische Literaturrecherche untersucht und strukturiert zusammengefasst wird. Durch die Befragung von Herstellern und weiterer relevanter Akteure sollen zusätzliche Daten und Informationen erfasst werden.

1.2 Zielsetzung

Das übergeordnete Ziel dieses Gutachtens ist es, einen umfassenden Überblick über folgende Aspekte zu gewinnen:

- ▶ Struktur, Zusammensetzung und Diversität eingesetzter PQ-Verbindungen,
- ▶ Verwendung der eingesetzten PQ-Verbindungen,
- ▶ Hergestellte bzw. importierte Mengen von PQ-Verbindungen,
- ▶ Potenzielle Umweltgefährdungen ausgehend von eingesetzten PQ-Verbindungen (ökotoxikologische, persistente und bioakkumulierende Eigenschaften).

Aufbauend auf den Erkenntnissen aus dem bisher unveröffentlichten Bericht des Umweltbundesamtes sollen zusätzliche Informationen bezüglich der oben genannten Aspekte gesammelt und strukturiert sowie Wissenslücken identifiziert werden. Ein Fokus soll hierbei auf Informationen und Daten gerichtet werden, die in den letzten 10 Jahren, insbesondere seit 2018, veröffentlicht wurden. Dabei soll soweit möglich auch die Derivatisierung (Derivat = struktureller Abkömmling) der Polymere in der Literaturrecherche mitbeachtet werden.

Fehlende Informationen und Daten sollen durch Befragungen von Herstellern und weiterverarbeitenden Akteuren ermittelt werden. Mit Hilfe der gesammelten Erkenntnisse soll eine Gruppierung der PQ-Verbindungen auf Basis der assoziierten Umweltgefährdungspotentiale und unter Berücksichtigung der potenziell verantwortlichen Strukturkomponenten vollzogen werden.

2 Vorgehensweise

Zur gezielten Informationserfassung und -auswertung wurden alle für das Projekt relevanten Informationen in einer Matrix gesammelt und der jeweiligen Quelle zugeordnet. Folgende Informationen wurden dabei berücksichtigt:

Verbindung, CAS-Nummer, Monomere, Verwendung, Produkte, Anwendungskonzentrationen, Menge produziert/importiert/exportiert, H- und P-Sätze, Molmasse, Dispersität, Ladungsdichte, Partitionskoeffizient, Toxizität, Ökotoxizität, Abbaubarkeit, Bioakkumulation und die Emissionen.

Die Wege der Informationsbeschaffung werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

2.1 Internet- und Literaturrecherche

Zunächst wurde die Europäische Kosmetik-Datenbank ([CosIng](#)) nach PQ-Verbindungen durchsucht, wobei 109 individuelle PQ-Verbindungen gefunden werden konnten. Die Ergebnisse beinhalten den Namen der Verbindungen, eine kurze Beschreibung des Aufbaus, sowie deren Anwendungsgebiete. Diese wurden in eine Matrix überführt und dienten als Grundlage für die weitere Recherche.

Aufbauend auf den gefundenen PQ-Verbindungen wurde zunächst nach Sicherheitsdatenblättern (SDS) recherchiert, da diese Daten zur (Öko-)Toxizität und den Gefahreneinstufungen der erwähnten Verbindungen beinhalten. Ebenfalls wurden Produktkataloge und technische Datenblätter/Factsheets, falls bei der Internetrecherche gefunden, gesichtet. Alle in diesen Quellen identifizierten, relevanten Informationen wurden in die Matrix aufgenommen und der jeweiligen PQ-Verbindung zugeordnet.

In einem nächsten Schritt wurden die Informationen, die bereits in dem UBA-Bericht „Flüssige und gelartige Polymerverbindungen: Einschätzung zu Eigenschaften und Handlungsbedarf im Hinblick auf flüssige und gelartige Kunststoffe“ enthalten sind, in die Matrix übertragen und den jeweiligen PQ-Verbindungen zugeordnet.

Anschließend wurde eine Literaturrecherche durchgeführt. Hierfür wurde ein Suchstring erstellt und mit dem UBA abgestimmt, welcher alle potenziell projektrelevante Informationen enthält, wie z.B. Emissionen, Ökotoxizität, Molmasse und Ladungsdichte der eingesetzten PQ-Verbindungen. Dieser Suchstring wurde anschließend in die [Europe PMC](#) und [PubMed](#) Datenbanken eingegeben.

Anhand der Literaturrecherche wurden über 300 Publikationen identifiziert, die anschließend auf ihre Relevanz untersucht wurden. Als relevant wurden 37 Publikationen eingestuft, deren Projekt-relevante Inhalte ausgewertet und in die Matrix übertragen wurden. Des Weiteren wurden die Quellenverzeichnisse der analysierten Publikationen auf weitere relevante Informationen hin gesichtet sowie eine allgemeine Internetrecherche zu weiteren Publikationen durchgeführt. Die Informationen der dabei als relevant identifizierten Publikationen wurden ebenfalls in die Matrix übertragen. Die detaillierte Vorgehensweise der Internet- und Literaturrecherche ist in Anhang A.1.1 dargestellt.

2.2 Befragung von Herstellern, Anwendern und weiteren Experten

Entsprechend den bei der Internet- und Literaturrecherche identifizierten, relevanten Anwendungen von PQ-Verbindungen wurden relevante Hersteller, Anwender und sonstige Fachexperten identifiziert.

Basierend auf den Ergebnissen der Internet- und Literaturrecherche bzw. den dabei identifizierten Lücken wurden Fragen formuliert und mit dem UBA abgestimmt. Anschließend wurde aus diesen eine Online-Fragebogen erstellt und an die identifizierten Stakeholder versendet (der Fragebogen kann in Anhang A.3 gefunden werden). Basierend auf den Rückmeldungen wurden ausgewählte Personen und Unternehmen nochmals kontaktiert und zu einem Telefoninterview eingeladen.

2.2.1 Fragebogen

Der Fragebogen wurde an insgesamt 58 Stakeholder versendet. Insgesamt haben sechs Stakeholder den Fragebogen beantwortet, wovon vier Stakeholder projektrelevante Daten angegeben haben, welche in den Bericht eingearbeitet wurden. Die detaillierte Auswertung ist in Anhang A.1.2 beschrieben.

2.2.2 Experteninterviews

Aufbauend auf den durch die Umfrage erhaltenen Informationen und noch vorhandene Lücken wurden anschließend noch gezielt Experteninterviews durchgeführt. Hierfür wurde, in Zusammenarbeit mit dem UBA, ein Leitfaden mit relevanten Fragen erarbeitet, die in den Gesprächen adressiert wurden.

Vier Stakeholder haben im Fragebogen Kontaktdaten für eine Rückmeldung angegeben und wurden nach Abschluss kontaktiert. Des Weiteren wurden zwei zusätzliche Experten kontaktiert. Insgesamt haben sich vier Stakeholder bereit erklärt, in einem Telefoninterview nochmals vertieft auf das Thema einzugehen und weitere Daten zu liefern. Die daraus gewonnenen Ergebnisse können ebenfalls im Anhang A.1.3 gefunden werden.

2.3 Weitere Befragungen

Im Rahmen des Projekts wurden anschließend noch weitere Experten per Mail oder Telefon kontaktiert, um die noch offenen Fragen, die sich hauptsächlich auf die Herstellungsmengen von PQ-Verbindungen bezogen, zu adressieren. Die befragten Experten stammen dabei aus der Chemie-, Kosmetik-, Wasser- und Papierindustrie, sowie aus der Forschung. Ebenfalls wurden nicht-staatliche Organisationen und private Verbände kontaktiert. Der Fokus lag dabei auf Deutschland, jedoch wurden auch Verbände und Experten in Österreich, der Schweiz und der EU sowie in Indien und Australien angeschrieben. Insgesamt konnten noch 16 weitere Experten identifiziert und kontaktiert werden.

Diese wurden zumeist telefonisch kontaktiert und um Beantwortung der noch offenen Fragen gebeten. Bei den Verbänden wurde eine verbandsinterne Umfrage angefragt.

Die Ergebnisse der Telefoninterviews sowie der weiteren Befragungen wurden in den Ergebnisteil des Berichts (siehe Kapitel 3) eingearbeitet.

Generell konnten nur wenige neue Informationen und Daten durch die Befragung gewonnen werden. Oft wurde geäußert, dass das Thema der Umwelteigenschaften der PQ-Verbindungen nicht relevant sei oder dass keine Daten dazu vorlägen. Einige Verbände haben ihre Mitglieder befragt, jedoch oft keine oder nur sehr wenige Antworten ohne konkrete Daten erhalten. Daten zu Produktionsmengen von PQ-Verbindungen in Deutschland konnten nur sehr wenige gewonnen werden, Angaben zu im EU-Ausland produzierten Mengen wurden gar nicht gegeben. Die kontaktierten nichtstaatlichen Organisationen waren an der Studie interessiert, hatten jedoch keine projektrelevanten Daten vorliegen, die dem Projektteam noch nicht bekannt waren.

3 Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse dargestellt. Die Excel-Matrix mit den gesammelten Informationen befindet sich in der separaten Anlage A.2.

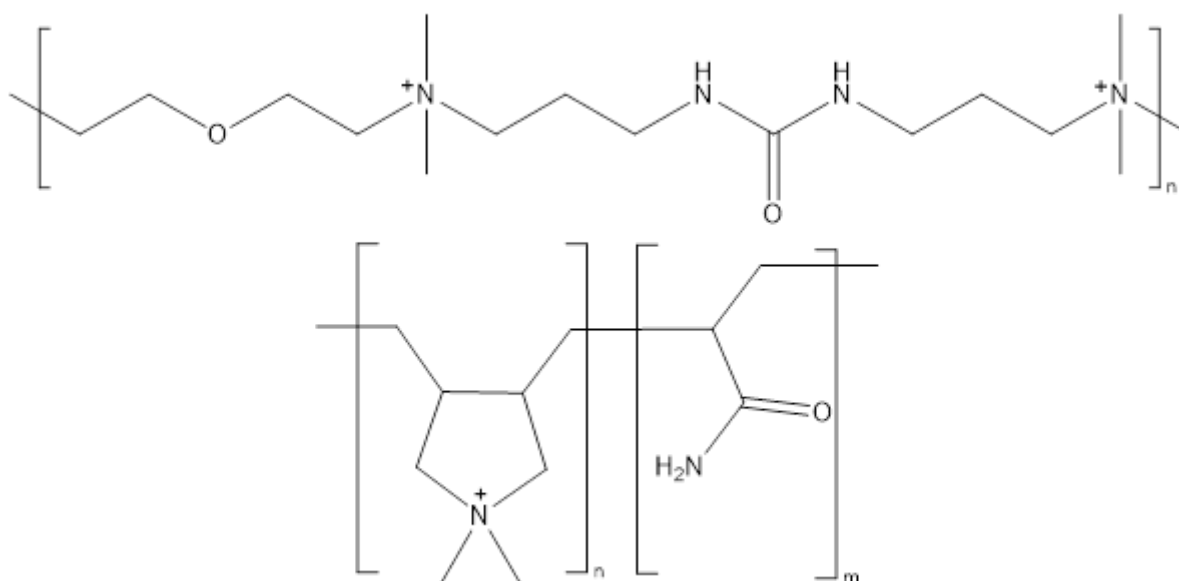
3.1 Chemie und chemischer Aufbau

PQ-Verbindungen sind kationische Polymere, welche quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Die positiven Ladungen, die entlang der Polymerkette liegen, verleihen diesen Polymeren besonders vielfältige Eigenschaften, wodurch sie in vielen Anwendungsgebieten eingesetzt werden.

In den meisten Fällen werden sie mittels radikalischer Polymerisation hergestellt, wobei oft zwei oder mehr verschiedene Monomersorten eingesetzt werden (Copolymere), jedoch gibt es auch PQ-Verbindungen mit nur einer Monomersorte (Homopolymer). oder auf Biopolymeren, wie Cellulose, basierende Verbindungen, die durch chemische Reaktionen in PQ-Verbindungen überführt werden. Mindestens eines der Monomere von durch Polymerisationsreaktionen erhaltenen PQ-Verbindungen besitzt ein aliphatisches (z.B. primäre, sekundäre und tertiäre Amine) oder aromatisches Amin (z.B. Imidazole oder Pyridine), welches nach der Polymerisation in ein quartäres Ammoniumion umgewandelt wird. Hierfür werden oft Methylierungs- und Ethylierungsmittel wie Methylchlorid und Diethylsulfat benutzt. Alternativ werden bereits Monomere mit quartären Ammoniumgruppen polymerisiert, um die jeweilige PQ-Verbindung zu erhalten.

Zu unterscheiden sind zwei Klassen von PQ-Verbindungen. Die quartären Amine können entweder in der Hauptkette des Polymers eingebaut sein (Polyionene), oder als Seitenketten an der Hauptkette angebunden sein. In Abbildung 1 ist ein Beispiel für ein Polyionen (Polyquaternium-2) und ein Beispiel für ein Seitenkettenpolyquaternium (Polyquaternium-7) dargestellt.

Abbildung 1: Strukturformeln von Polyquaternium-2 (oben; quartäre Amine in Polymerkette) als Beispiel für ein Polyionen- und Polyquaternium-7 (unten; quartäre Amine als Seitengruppe) als Beispiel für ein Seitenkettenpolyquaternium. Darstellung ohne Anionen.

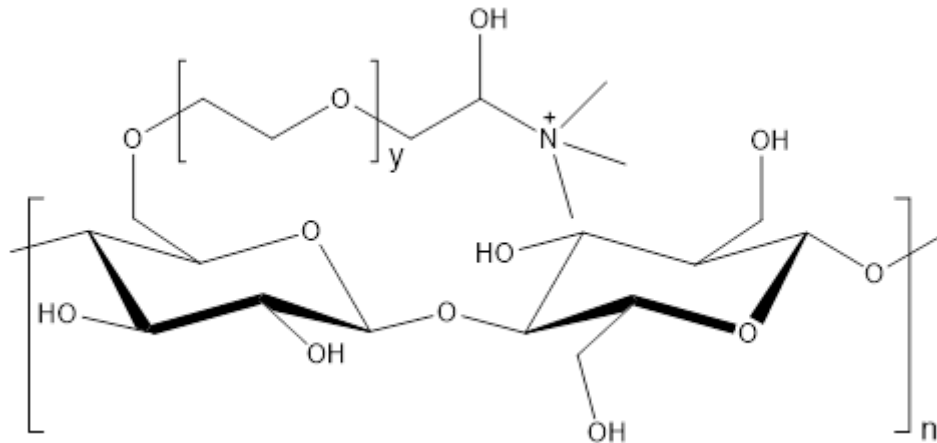


Quelle: Eigene Darstellung, KIT

Neben den rein synthetisch hergestellten PQ-Verbindungen gibt es auch PQ, welche auf natürlich vorkommenden Materialien (Biopolymeren) basieren. Polyquaternium-10 wird zum Beispiel

aus Hydroxycellulose und mittels Trimethylamin quarternisiertem Epichlorhydrin hergestellt (siehe Abbildung 2).

Abbildung 2: Strukturformel von Polyquaternium-10. Darstellung ohne Anionen.



Quelle: Eigene Darstellung, KIT

n = Wiederholeinheiten der Hauptkette

y = Wiederholeinheiten der Seitenkette

Für die mechanischen und chemischen Eigenschaften von PQ-Verbindungen sind zum einen die eingesetzten Monomere, zum anderen aber auch die Molmasse und Ladungsdichte der jeweiligen PQ-Verbindung ausschlaggebend.

Je größer die Molmasse eines Polymers, desto höher dessen Viskosität in Lösung und desto schwerer kann es mit lebenden Organismen interagieren. Je nach Anwendung werden daher unterschiedliche Molmassen verwendet, je nachdem ob die PQ-Verbindung als Tensid, Verdickungsmittel, Fällungsmittel etc. verwendet wird. Hinzu kommt, dass Polymere in Lösung nicht in Form von geraden Polymerketten, sondern als Knäuel vorliegen. Je höher die Molekularmasse eines Polymers, desto größer dessen Dimensionen. Aus diesem Grund können kleinere Polymerknäuel Membranen durchwandern wohingegen dies bei größer dimensionierten Polymerknäueln nicht der Fall ist.

Die Ladungsdichte hängt zum einen vom Grad der Quarternisierung ab, zum anderen aber auch von dem Verhältnis der eingesetzten Monomere. Je mehr quartäre Stickstoffatome im Polymer vorhanden sind, desto höher die Ladungsdichte des Moleküls. Dies kann am Beispiel des PQ-7 erkannt werden. Die Monomere für PQ-7 (siehe Abbildung 1) sind Dimethyl diallyl ammoniumchlorid (CAS: 7398-69-8) und Acrylamid (CAS: 79-06-1). Je nach Verhältnis der eingesetzten Monomere können entweder mehr quartäre Ammoniumeinheiten bei höherem Anteil von Dimethyl diallyl ammoniumchlorid, oder weniger quartäre Ammoniumeinheiten bei höherem Anteil von Acrylamid in das Polymer eingebaut werden.

Im Falle des Polyquaternium-10 hängt die Ladungsdichte davon ab, wie viele quarternisierte Seitenketten vorhanden sind und kann dadurch auch gesteuert werden, je nachdem ob die Anwendung eine hohe, oder niedrige Ladungsdichte benötigt. Bei einer Ladungsdichte, die sich auf das Gewicht des Polymers bezieht, hängt diese folglich ebenso von den anderen Gruppen oder Kettenlänge dieses Polymers ab. So kann die Ladungsdichte im Fall des PQ-10 beispielsweise durch die Variation der Seitenkettenlänge und deren Molekulargewicht beeinflusst werden.

Zusätzlich können sich die Polymere in der Anordnung der einzelnen Monomere unterscheiden. Hier kann grundsätzlich zwischen alternierenden, statistischen sowie Blockcopolymeren unterschieden werden. Bei den alternierenden Copolymeren sind die beiden eingesetzten Monomere

abwechselnd in der Polymerkette eingebaut, bei den statistischen sind sie zufällig verteilt und bei einem Blockcopolymer gibt es zunächst nur einen Polymerblock, welcher aus nur einem Monomer aufgebaut ist und anschließend mindestens einen zweiten Polymerblock, welcher nur aus dem anderen Monomer besteht. Die Art von synthetisiertem Polymer hängt meistens von der Wahl der Synthesemethode ab, jedoch entstehen bei den radikalischen Polymerisationen, mit denen die meisten PQ-Verbindungen hergestellt werden, meist statistische Polymere. Bei Verbindungen wie dem in Abbildung 1 dargestellten PQ-2, bei dem unterschiedliche funktionelle Gruppen an den beiden Monomeren miteinander reagieren müssen, um das Polymer zu bilden, liegen die Monomere folglich strikt alternierend vor.

Die positiven Ladungen innerhalb des Moleküls verleihen den Polymeren eine Reihe an besonderen Eigenschaften. Zum einen werden sie dadurch wasserlöslich, jedoch bekommen sie auch antistatische Eigenschaften und können an negativ geladene Oberflächen und Moleküle binden. Diese Eigenschaft ist vor allem in der Anwendung in Shampoos und Haarspülungen sowie als Fällungsmittel in Abwasseranlagen erwünscht, verleiht den PQ-Verbindungen jedoch auch ihre Ökotoxizität. Aufgrund ihrer generell moderaten bis hohen Ladungsdichte erfüllen PQ-Verbindungen nicht die Kriterien, um als Polymere von geringer Bedeutung (english: polymers of low concern) eingestuft zu werden (ECETOC, 2021).

3.2 Anwendungen und Konzentrationen

Der Einsatz der PQ-Verbindungen hängt von der Art der PQ-Verbindung, deren Molmasse und Ladungsdichte ab. Durch die vielen Anpassungsmöglichkeiten gibt es viele verschiedene Verbindungen mit vielen verschiedenen Anwendungen. Einen Zusammenhang zwischen der Ladungsdichte/Struktur und der Anwendung konnte in den meisten Fällen nicht erkannt werden, jedoch werden bestimmte PQ-Verbindungen bevorzugt in spezialisierten Anwendungen verwendet. Das lässt darauf schließen, dass die Eigenschaften solcher Polymere sie für diese Anwendungen am geeignetsten machen und nur schwer durch andere ersetzbar sind. Zu den Eigenschaften gehören neben der Struktur (eingesetzten Monomer) und Ladungsdichte auch der Preis und die Verfügbarkeit des Polymers. Zum Beispiel wird PQ-10 in Kosmetikprodukten wie Shampoos und Haarspülungen als Verdickungs- und Konditionierungsmittel mit Anwendungskonzentrationen zwischen 0,01 und 10% verwendet (Ferguson & Meyerhoff, 2017b), jedoch kann es auch in anderen Körperpflegeprodukten, wie Mascara, Makeup, Haarsprays sowie Hautpflegeprodukten, verwendet werden. Die Konzentrationen schwanken dabei zwischen 0,1-5% (Elder, 1988). PQ-6 wird ebenfalls in Haar- und Hautpflegeprodukten verwendet, jedoch findet dieses Polymer auch Anwendung in Kläranlagen und bei der Papierherstellung als Fällungs- bzw. antimikrobielles Mittel (Carmona-Ribeiro & de Melo Carrasco, 2013; Ferguson & Meyerhoff, 2017a). Zur Fällung von Schweb- und gelösten Stoffen wird es ebenfalls bei der Ölförderung und in der Bergbauindustrie verwendet (Carmona-Ribeiro & de Melo Carrasco, 2013; ECCC, 2020). Für diese Anwendungen kann ebenfalls PQ-33 verwendet werden (ECCC, 2020). Beide Polymere weisen höhere Ladungsdichten auf, wodurch sie sich gut als Fällungsmittel eignen, da die Schweb- und gelöste Stoffe stärker anziehen und binden. Die positiven Ladungen verleihen den PQ-Verbindungen ihre ökotoxischen Eigenschaften, was in manch Fällen bewusst genutzt wird. PQ-1 wird vor allem als antimikrobielles Mittel in Kontaktlinsenlösungen verwendet (Matoba et al., 2016) und PQ-42 wird in Algiziden und der Wasseraufbereitung in Schwimmbecken verwendet. (ClearView, 2015). Weitere Anwendungen von PQ-Verbindungen umfassen unter anderem Deos, Seifen, Wachse, Cremes und Haarfärbemittel. Allgemein kann festgehalten werden, dass die meisten PQ-Verbindungen in der Kosmetikindustrie verwendet werden. Die große Bandbreite an Kosmetikprodukten, welche PQ-Verbindungen enthalten kann ebenfalls in der ToxFox-Datenbank erkannt werden. Dort befinden sich zurzeit 346.749 Kosmetikprodukte (inkl. Produkte, die

nicht mehr auf dem Markt erhältlich sind), von denen 18.886 PQ-Verbindungen enthalten (Input NGO).

In Tabelle 3 sind alle im Rahmen des Projekts identifizierten Verwendungen von PQ-Verbindungen in Produkten mitsamt erwähnten Anwendungskonzentrationen aufgelistet.

Tabelle 3: Verwendungen von PQ-Verbindungen

PQ-Verbindung	Verwendung(en)	Produkt(e)/Anwendungsgebiet	Konzentration(en) [Gewichts%]	Quelle
PQ-1	Antimikrobielles Mittel	Kontaktlinsenlösungen		(Matoba et al., 2016)
PQ-2	Verdickungsmittel Antistatikum Filmbildner	Haar- und Hautpflegeprodukte	0,4-2,5	(Solvay, 2018)
PQ-4	Verdickungsmittel Konditionierungsmittel Filmbildner	Haarspülungen Haargels Hautcremes & Lotionen	0,5-2	(KCI, n.d.)
PQ-5	Filmbildner Antistatikum	Shampoos und Haarspülungen Badeseifen Hautpflegeprodukte	1-5	(Jover, n.d.)
	Schmierstoff	Persönliche Schmiermittel Haar- und Hautpflegeprodukte	0,1-0,25	(Lubrizol, 2012d)
PQ-6	Konditionierungsmittel Filmbildner	Flüssigseifen Rasierschäume Deodorants Badeschäume Haarfärbemittel	0,5-5	(3V, n.d.-a)
	Feuchtigkeitsspender Filmbildner Konditionierungsmittel	Haarpflegeprodukte (Shampoos, Spülungen, Stylingprodukte) Hautpflegeprodukte (Feuchtigkeitscremes, Flüssigseifen, Deodorants)	0,75-3	(Lubrizol, 2012a)
	Antimikrobielles Mittel	Papierherstellung Wasserbehandlung Medizinische Produkte Lebensmittelverarbeitung Bergbauindustrie		(Carmona-Ribeiro & de Melo Carrasco, 2013)
	Koagulat Fällungsmittel	Kläranlagen	0,0025	(Ferguson & Meyerhoff, 2017a)

PQ-Verbindung	Verwendung(en)	Produkt(e)/Anwendungsgebiet	Konzentration(en) [Gewichts%]	Quelle
		Schwimmbäder/ Pools Heil-/Erholungsbäder	0,001-0,004	(Ferguson & Meyerhoff, 2017b)
	Koagulat Fällungsmittel	Kläranlagen		(Duis et al., 2021)
	Koagulat Fällungsmittel	Kläranlagen Ölförderung	0,0001-0,1	(ECCC, 2020)
	Demulgator	Öle		(Fragebogen)
PQ-7	Fällungsmittel Pigment-Dispergiermittel Retentionsmittel	Haarpflegemittel Badeseifen Reinigungsmittel Sprays Lebensmittelkontaktpapier Papierherstellung Beschichtungen	0,5-3	(CIR, 2021)
	Konditionierungsmittel Schaumstabilisierer	Shampoos Haarspülungen Duschgele	1-4	(Lubrizol, 2012c)
	Antistatikum Konditionierungsmittel	Mousse Haarspülungen Shampoos	2-10	(MakingCosmetics, 2017)
	Antistatikum Konditionierungsmittel	Hautreiniger Haarpflegemittel	0,5-5	(Silicones Plus, n.d.-a)
	Emulsionsbrecher	Abwasserbehandlung für Wäsche Klärschlammmentwässerung Entwässerungs- und Rückhaltehilfe		(Chemical Book, n.d.)
	Antistatikum Filmbildner Haarfestiger	Shampoos Badeseife Haarspülungen Aftershave Rasierschäume	0,04-5	(Andersen, 1995)
PQ-10	Verdickungsmittel Konditionierungsmittel	Shampoos Haarspülungen	0,01-10	(Ferguson & Meyerhoff, 2017b)
	Tensid Weichmacher Konditionierungsmittel Viskositätskontrolle	Haarpflegeprodukte Hautpflegeprodukte Haarsprays Bade- und andere Seifen Makeup	0,1-5	(Elder, 1988)
PQ-11	Filmbildner Konditionierungsmittel	Haarstyling Produkte	0,5-2	(Ashland, 2019)

PQ-Verbindung	Verwendung(en)	Produkt(e)/Anwendungsgebiet	Konzentration(en) [Gewichts%]	Quelle
		Aerosolsprays Haargels Shampoos Haarspülungen Styling-Schäume		(Miwon, 2012)
PQ-16	Antistatikum Konditionierungsmittel	Dusch- und Badeprodukte Rasierprodukte Haarpflegeprodukte Hautpflegeprodukte	0,1-1	(BASF, 2021a)
	Antimikrobielles Mittel	Deodorants	1	(Traupe et al., 2017)
PQ-22	Konditionierungsmittel	Haar- und Hautpflegeprodukte	1-3	(CoastSouthwest, 2016b)
	Antistatikum Filmbildner Haarfestiger	Deodorants Haar- und Hautpflegeprodukte	0,03-2	(Johnson et al., 2016)
PQ-28	Filmbildner Konditionierungsmittel	Haarstyling Produkte	0,5-2	(Ashland, 2019)
PQ-33	Koagulat Fällungsmittel	Kläranlagen Ölförderung		(ECCC, 2020)
PQ-37	Konditionierungsmittel Verdickungsmittel Suspensionsmittel	Kosmetikprodukte Haar- und Hautpflegeprodukte		(3V, n.d.)
	Konditionierungsmittel Filmbildner Antistatikum	Haar- und Hautpflegeprodukte	2-5	(Interpolymer, n.d.)
PQ-39	Konditionierungsmittel Filmbildner Antistatikum	Haar- und Hautpflegeprodukte Flüssige Reinigungsmittel	1-4	(CoastSouthwest, 2016a)
	Konditionierungsmittel Antistatikum	Haar- und Hautpflegeprodukte	1-6	(Bioalkemia, 2015)
	Antistatikum Filmbildner Haarfestiger	Deodorants Haar- und Hautpflegeprodukte Kosmetikprodukte	0,1-3	(Johnson et al., 2016)
PQ-42	Antimikrobielles Mittel	Algizide Wasseraufbereitung für Schwimmbekken		(ClearView, 2015)
	Antimikrobielles Mittel Filmbildner Fällungsmittel Antistatikum Emulgator	Deodorants und andere Hautpflegeprodukte Pflanzenwachstumsregler		(SAAPedia, 2021)

PQ-Verbindung	Verwendung(en)	Produkt(e)/Anwendungsgebiet	Konzentration(en) [Gewichts%]	Quelle
PQ-43	Antistatikum Konditionierungsmittel Feuchtigkeitsspender	Algizid in der Wasserbehandlung Fällungsmittel für Fungizide Haarprodukten besonders in Shampoo und Spülungen Hautprodukten wie Duschgels und Körperpflegeprodukte	0,1-2	(Clariant, 2014)
PQ-44	Antistatikum Filmbildner Konditionierungsmittel	Rasierpflegeprodukte Haar- und Hautpflegeprodukt	0,1-1	(BASF, 2021b)
		Haarspülungen Shampoos		(Shokri et al., 2018)
PQ-46	Antistatikum Filmbildner Konditionierungsmittel	Lotionen Gele Sprays Haar- Hautpflegeprodukte	4-10	(BASF, 2005)
PQ-47	Filmbildner Konditionierungsmittel	Körper- und Handseifen Styling Gele Haarspülungen	0,5-5	(Tinci, 2012)
PQ-51	Konditionierungsmittel	Haut-, Körper- und Haarpflegeprodukte	1-5	(Silicones Plus, n.d.-b)
	Feuchtigkeitsspender Filmbildner	Lotionen Badegele Babypflegeprodukte Sonnencreme Anti-Schuppen-Shampoo Haarspülungen und weitere Haarpflegeprodukte	0,5-5	(KCI, 2019)
PQ-53	Konditionierungsmittel Feuchtigkeitsspender	Haar- und Hautpflegeprodukte		(Lubrizol, 2012b)
PQ-57	Filmbildner Konditionierungsmittel	Feuchtigkeitscremes Sonnencremes Haarspülungen Babyshampoos Nagellackentferner	0,4-4	(TC USA, 2018)
PQ-61/PQ-64	Filmbildner Konditionierungsmittel Anti-Farbausbleichung	Haarpflegeprodukte	1-5	(Presperse, 2019)
PQ-68	Konditionierungsmittel	Lotionen Mousse	2,5-10	(BASF, 2005)

PQ-Verbindung	Verwendung(en)	Produkt(e)/Anwendungsgebiet	Konzentration(en) [Gewichts%]	Quelle
		Shampoos Spülungen		(Shokri et al., 2018)
		Haarpflegeprodukte	0,4-2	(NICNAS, 2009b)
PQ-69	Filmbildner	Haarpflegeprodukte (Stylingprodukte) Gele Kleber Wachse Lotionen	1-5	(Ashland, 2018a)
	Fixiermittel	Haarprodukte	0,25-4	(NICNAS, 2009a)
PQ-71	Konditionierungsmittel Feuchtigkeitsspender	Haar- und Hautpflegeprodukte Sonnencremes Make-Up	1,5-4	(CCI, 2007)
PQ-77/PQ-78/PQ-80/PQ-81	Konditionierungsmittel Emulgator	Haarpflegeprodukte Badeseifen Handdesinfektionsmittel Babyprodukte	2-6,5	(CCI, 2017)
PQ-86	Rheologiemodifizierer	Haarstylingprodukte Gele Wachse Cremes	0,5-2	(NICNAS, 2009c)
PQ-87		Haarspülungen Shampoos		(Shokri et al., 2018)
PQ-113	Konditionierungsmittel	Haarfarben Shampoos Haarspülungen	1-5	(Ashland, 2018b)

3.4 Angaben zu Produktions-, Verwendungs-, Import- und Exportmengen

In der Literatur sind nur wenige Daten zu den Produktionsmengen vorhanden. Beispielsweise werden in einem Bericht über Mikroplastik und synthetische Kosmetikprodukten aus dem Jahr 2018 eine Menge von 23.700 t bzw. 23.200 t an gelösten Polymeren erwähnt, welche jährlich in Deutschland aus Kosmetik- bzw. Waschprodukten in das Abwassersystem eingetragen werden (Bertling et al., 2018). Hierzu gehören jedoch auch anionische Polymere, wodurch kein Rückschluss auf die PQ-Mengen möglich ist.

In den Experteninterviews konnten einige Produktions- und Verwendungsdaten zu bestimmten PQ-Verbindungen erhalten werden, welche in der folgenden Tabelle 4 zusammengefasst sind. Die detaillierten Ergebnisse können in Anhang A.1.3 gefunden werden.

Tabelle 4: Produktions- und Verwendungsmengen von bestimmten PQ-Verbindungen aus Experteninterviews

Typ	PQ-Verbindung	Menge [t/a]	Import/Export [t/a]
Produktion	Polydiallylverbindung	4,1	3,7 Export in nicht-EU Länder
	Copolymer aus PQ-6 und Diallylamin	125,0	109,0 Export in nicht-EU Länder
	PQ-6	10,0	4,7 Export in nicht-EU Länder
Verwendung	PQ-6	1,0	Ware wird von deutschen Händlern bezogen

Es konnten nur wenige Daten zu den Produktions- und Verwendungsmengen erhalten werden, da diese oftmals Betriebsgeheimnis sind. Aufgrund der schlechten Datenlage können keine Schlüsse gezogen werden.

Für die nordischen Länder gibt es eine Datenbank, welche die Verwendungsmengen von Chemikalien in bestimmten Produkten darstellt (SPIN-Datenbank). Die Daten stammen dabei aus den Berichtspflichten der Firmen bezüglich der Formulierungen in Produkten und den Im- und Exportmengen. Da sich die Zusammensetzungen der Produkte oft ändern und die berichteten Daten häufig in Intervallen angegeben werden, sollten die Daten nur als generelle Richtwerte angesehen werden. In der folgende Tabelle 5 sind die Verwendungsdaten von den gefundenen PQ-Verbindungen für die einzelnen Länder (Dänemark, Norwegen, Schweden, Finnland) je nach Verfügbarkeit der Daten für das Jahr 2019 dargestellt:

Tabelle 5: Gefundenen Daten zu den Verwendungsmengen von PQ-Verbindungen für die nordischen Länder aus der SPIN-Datenbank im Jahr 2019

PQ-Verbindung	Land	Verwendungsmengen [t/a]
PQ-2	Finnland	1,0
	Schweden	2,8
PQ-6	Dänemark	-29,9*
	Finnland	262,9
	Norwegen	3,2
	Schweden	44,8
	Schweden	1,0

PQ-Verbindung	Land	Verwendungsmengen [t/a]
PQ-11	Schweden	7,0
PQ-33	Dänemark	7019,5
	Norwegen	54,8
	Schweden	5584,6
PQ-37	Dänemark	1,1
PQ-52	Dänemark	691,8
	Finnland	101,6
	Norwegen	331
	Schweden	2899,5

*Exporte werden von den Daten abgezogen, was zu negativen Werten führen kann

Anhand dieser Daten kann erkannt werden, dass nur ausgewählte PQ-Verbindungen in den nordischen Ländern eingesetzt werden. Dazu gehören vor allem PQ-6, PQ-33 und PQ-52. Die Verbindung PQ-6 wird dabei größtenteils zur Herstellung von Papier, Pappe und anderen Chemikalien verwendet und dient dabei als Koagulant und Fällungsmittel. PQ-33 wird insbesondere in der Abwasser- und Abfallindustrie sowie bei der Herstellung von Papier und Pappe ebenfalls als Koagulant und Fällungsmittel verwendet. PQ-52 wird ebenfalls zur Herstellung von Chemikalien, Papier, Pappe und Kunststoffen verwendet, jedoch findet es auch Anwendung in der Förderung von Öl und Gas. Es wird dabei zur Prozessregelung und als Reinigungsmittel verwendet (SPIN, 2022). Es kann angenommen werden, dass diese 3 Polymere auch in Deutschland in diesen Branchen von größerer Bedeutung sind.

Generell fehlen konkrete Daten zu den Herstellungs- und Verwendungsmengen von PQ-Verbindungen in Deutschland und Europa, weshalb hier noch weiterer Forschungs- und Aufklärungsbedarf besteht.

3.5 Freisetzung in die Umwelt und Ökotoxizität

Durch die häufigen Anwendungen von PQ-Verbindungen in Kosmetik- und Körperpflegeprodukten gelangen sie meist rückstandslos ins Abwasser und letztendlich in Abwasserbehandlungsanlagen. Diese dienen dazu, das Abwasser von Chemikalien, Medikamenten, Störstoffen, etc. zu befreien, wozu sowohl physikalische, chemische als auch biologische Verfahren angewendet werden. Viele der ankommenden ungelösten, makroskopischen Polymere können mittels physikalischer Trennverfahren (z.B. Filterung) abgetrennt werden, jedoch sind PQ-Verbindungen wasserlöslich und stellen daher oftmals ein Problem dar. Durch ihre positiven Ladungen binden sie stark an gelösten organischen Kohlenstoff (DOC; englisch: dissolved organic carbon), besonders an negativ geladene DOC-Komponenten, wie z.B. Huminsäuren und Lignin. Dieser Effekt wird umso stärker, je länger das Molekül ist, wodurch PQ-Verbindungen häufig an den Klärschlamm binden (Duis et al., 2021). Diese Eigenschaft wird auch in den Abwasserbehandlungsanlagen bewusst verwendet, indem absichtlich z.B. PQ-6 bzw. PQ-7 als Flockungsmittel hinzugegeben wird, um Kolloide und Schwebstoffe, welche negativ geladen sind, zu entfernen (ECCC, 2020). Der Sorptionsprozess ist im Wesentlichen irreversibel und die beiden Stoffe fallen als ungeladener, nicht wasserlöslicher Komplex aus (Duis et al., 2021). Zwar können einzelne Segmente einer Polymerkette desorbieren, jedoch müssten alle Segmente desorbieren, damit das gesamte Molekül desorbiert. Die zeitgleiche Desorption ist jedoch sehr unwahrscheinlich wodurch der Prozess als

irreversibel angesehen wird (CRC, 2007). Hierdurch sollten solche Anwendungen minimale Freisetzungsmengen der PQ-Verbindungen in die Gewässer haben, da sie sich in der Feststoffphase anreichern (Cumming et al., 2011). Es sollte jedoch festgehalten werden, dass unter typischen Umweltkonzentrationen 10-20% der kationischen Polymere einen wasserlöslichen Komplex mit kurzkettigen Huminsäuren eingehen können und somit weiterhin in Lösung verweilen. Weiterhin kann die Anwesenheit von anionischen Tensiden und Metallen die Adsorption von PQ-Verbindungen hemmen und die adsorbierten Polymere wieder lösen (CRC, 2007).

Besonders PQ-6, welches aus einem Monomer mit quartärem Amin synthetisiert wird, wird als Fällungsmittel benutzt, da es eine vergleichsweise hohe Ladungsdichte besitzt und somit stärker an negativ geladene Stoffe binden kann. Andere Polymere wie z.B. PQ-10 (= auf Cellulose basierende PQ-Verbindung) besitzen eine deutlich niedrigere Ladungsdichte und werden oftmals in Haarpflegeprodukten eingesetzt. Der Adsorptionsmechanismus ist derselbe und basiert auf der Wechselwirkung der positiven PQ-Kationen mit den negativen Ionen in den Haarproteinen. Da PQ-10 eine geringere Ladungsdichte besitzt, kann es durch weiteres Waschen wieder entfernt werden und landet wiederum im Abfluss und letztendlich im Wasser des Klärwerks (Cumming et al., 2011). Durch die niedrigere Ladungsdichte binden sie auch schwächer an den Klärschlamm und können somit auch in der Wasserphase der Wasseraufbereitungsanlage wiedergefunden werden. In den Kläranlagen können PQ-Verbindungen laut Literatur generell nur schlecht entfernt werden. Es können insgesamt zwischen ~8-38%, je nach PQ-Verbindung, entfernt werden (analysierte PQ-Verbindungen: PQ-6, PQ-10, PQ-11, PQ-28 und PQ-55) (BAuA, 2018; Cumming et al., 2011; Pecquet et al., 2019), jedoch basieren diese Werte auf theoretischen Rechnungen. Empirische Messungen für die Wirksamkeit von Kläranlagen bei der PQ-Entfernung konnten nicht identifiziert werden. In der Literatur wird auch von generischen Werten um die 90% für kationische Polymere mit einem Gewicht >1.000 g/mol gesprochen (Boethling & Nabholz, 1997), jedoch werden solche Werte als zu hoch angesehen (Cumming et al., 2011).

Wie gut eine PQ-Verbindung in einer Kläranlage aus der Wasserphase entfernt werden kann, hängt dabei unter anderem vom Partitionskoeffizienten der Verbindung ab (Cumming et al., 2011). Der Partitionskoeffizient gibt das Verhältnis der Konzentration einer Verbindung im Feststoff zur Konzentration einer Verbindung in der flüssigen Phase an. Bei den PQ-Verbindungen schwankt der Wert zwischen 230 – 2.200 L/kg je nach Ladungsdichte des Polymers (analysierte PQ-Verbindungen: PQ-6, PQ-10, PQ-11, PQ-28 und PQ-55). Ein höherer Wert (>100) bedeutet, dass sich der Großteil der Verbindung eher als Feststoff gebunden als gelöst vorliegt. Für die Kläranlagen bedeutet das, dass sich die PQ-Verbindungen im Klärschlamm anreichern. In Deutschland wird der Klärschlamm zu drei Vierteln thermisch entsorgt, wobei angenommen werden kann, dass die PQ-Verbindungen zerstört werden. Das restliche Viertel wird stofflich verwertet, indem es in der Landwirtschaft oder bei landschaftsbaulichen Maßnahmen eingesetzt wird (Destatis, 2021). Hierbei kann davon ausgegangen werden, dass ein Viertel der PQ-Verbindungen nicht zerstört werden, sondern wieder in die Umwelt gelangen können. Das gereinigte Wasser einer Kläranlage wird meistens in die europäischen Oberflächengewässer geleitet, wodurch die PQ-Verbindungen mit Wasserorganismen interagieren können, jedoch kann angenommen werden, dass sie im Gewässer angekommen relativ schnell an das Sediment binden und somit nicht bioverfügbar sind (Duis et al., 2021; ECCO, 2020). Dies ist insbesondere für Verbindungen mit höheren Ladungsdichten wie beispielsweise PQ-6 der Fall, von welchem ausgegangen wird, dass es bereits in den Kläranlagen irreversibel an organische Schwebstoffe bindet und ausfällt.

Um mit einem Lebewesen interagieren zu können, tritt ein Molekül in den meisten Fällen in eine Zelle eines Organismus ein. Zwingend notwendig ist dies jedoch nicht. Für den Zelleintritt einer chemischen Verbindung wird generell ein Molekulargewichtsbereich zwischen 500 - 1.000

g/mol angegeben. Oberhalb dieses ist ein Molekül zu groß ist, um von einer Zelle aufgenommen zu werden, jedoch werden diese Grenzen zurzeit wissenschaftlich diskutiert (Duis et al., 2021; Lohmann et al., 2020; Pecquet et al., 2019; Roy, 2020). Es wurden beispielsweise Polymernanopartikel mit Molmassen zwischen 12.000 und 21.000 g/mol in der Chemotherapie eingesetzt, um die Medikamente in die Krebszellen zu befördern, was zeigt, dass auch größere Moleküle in menschliche Zellen eintreten können (Lohmann et al., 2020). (Lohmann et al., 2020). Zudem müssen die Polymere wasserlöslich sein, um mit einem aquatischen Organismus interagieren zu können (Roy, 2020).

Da die gängigen Polymere beispielsweise wegen derer mechanischen Eigenschaften aber auch Eigenschaften in Lösungsmitteln (die Viskosität einer Lösung nimmt mit dem Molekulargewicht des gelösten Polymers zu) oft höhere Molekulargewichte als 1.000 g/mol aufweisen und wasserunlöslich sind, werden sie toxikologisch generell als unbedenklich betrachtet (Roy, 2020). Beispielsweise hat bei der Cellulose basierten PQ-Verbindung PQ-10 bereits ein einziger Glucosering, aus der die Cellulose aufgebaut ist, ein Molekulargewicht von 180,16 g/mol. Da PQ-Verbindungen meistens zu groß sind um von Lebewesen aufgenommen zu werden ist das Bioakkumulationspotential erwartungsgemäß gering (ECETOC, 2021). Die positive Ladung der PQ-Verbindungen, die für ihre Wasserlöslichkeit verantwortlich ist, ist ebenfalls Ursache für potentielle ökotoxische Eigenschaften. Die positiv geladenen PQ-Verbindungen binden an die negativ geladene Lipiddoppelschicht in Zellmembranen und an der äußeren Zellwand von Algen. Durch das Anlagern der PQ-Verbindungen an die äußere Barriere von Mikroorganismen, kann diese aufgebrochen werden, , wodurch zum einen die Zellstruktur, zum anderen aber auch die Transportmechanismen gefährdet werden (Carmona-Ribeiro & de Melo Carrasco, 2013; Duis et al., 2021; Pereira et al., 2018). In Fischen binden die PQ-Verbindungen an die negativ geladene Oberfläche der Kiemen, wodurch deren Struktur, Funktion und Ionenregulierung gestört werden (Pereira et al., 2018). In beiden Fällen wird davon ausgegangen, dass die PQ-Verbindungen nicht in die Zellen eintreten (Pereira et al., 2018).

Um die Ökotoxizität von Chemikalien erfassen zu können, werden standardisierte Tests durchgeführt. Diese basieren z.B. auf den Richtlinien der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD). Gemessen werden bei der Ökotoxizität Effektkonzentrationen (EC) und Letalkonzentrationen (LC) in Modellökosystemen. Diese Konzentrationen werden häufig mit Nummern (z.B. 10, 20, 50, 90) versetzt, welche angeben welche Anteile der untersuchten Population betroffen sind. Z.B. gibt LC50 die letale Konzentration an, bei der 50% der beobachteten Population gestorben ist. Bei der Effektkonzentration hingegen wird die Konzentration betrachtet, ab der ein Effekt z.B. bezüglich der Reproduktion, Wachstum oder Überlebensrate auftritt (ECHA, 2008). Hierbei können verschiedene Populationen von Einzellern bis hin zu weiter entwickelten Organismen untersucht werden wie z.B. Algen, wirbellose Tiere, Krebstiere, Fische und Bakterien, wobei Tests sowohl für die akute (d.h. einmaliger Kontakt mit der Substanz) als auch chronische (d.h. dauerhafter Kontakt mit der Substanz) Ökotoxizität durchgeführt werden. Als Grenzwerte werden normalerweise PNEC (englisch: predicted no effect concentration; vorausgesagte Konzentration, bei der kein Effekt nachweisbar ist), LOEC/LOEL (englisch: lowest observed effect concentration/level; niedrigste Konzentration/Level mit messbarer Wirkung) und NOEC/NOEL (englisch: no observed effect concentration/level; Konzentration/Level, bei der keine signifikante Wirkung beobachtet werden kann) verwendet. Je nach gemessener Konzentration kann von keiner, niedriger, moderater und hoher Ökotoxizität ausgegangen werden.

Tabelle 6: Einstufung von Ökotoxizitäten. Basierend auf (Duis et al., 2021).

	Keine Ökotoxizität	Niedrige Ökotoxizität	Moderate Ökotoxizität	Hohe Ökotoxizität
Akut LC50 oder EC50	>100 mg/L	>10 - ≤ 100 mg/L	>1 - ≤ 10 mg/L	≤1 mg/L
Chronisch NOEC oder EC10	>10 mg/L	>1 - ≤ 10 mg/L	>0,1 - ≤ 1 mg/L	≤0,1 mg/L

Hierbei sollte erwähnt werden, dass die Testbedingungen oftmals nicht der Realität entsprechen. In realen aquatischen Medien können ungleich der Situation in einem Laborversuch DOC und Schwebstoffe im Wasser gefunden werden, an welche PQ-Verbindungen binden können, wodurch diese nicht mehr mit den aquatischen Organismen interagieren können. Dies kann zu einer tausendfachen Verringerung der Ökotoxizität führen (BAuA, 2018; ECCO, 2020). Diese reduzierte Toxizität kann auch durch die Anwesenheit von Lehm und anderen anionischen Verbindungen (z.B. Natriumlaurylsulfat) hervorgerufen werden (CRC, 2007). Anionische Substanzen, welche häufig in Kombination mit PQ-Verbindungen eingesetzt werden, bilden ab einer gewissen Konzentrationsgrenze Polymer-Tensid-Aggregate, wodurch sich das Verhalten der PQ-Verbindungen ändert. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass solche Aggregate eine ähnliche Ökotoxizität wie das reine Polymer aufweisen (Cumming et al., 2008).

In traditionellen Toxizitätsstudien werden saubere Testmedien verwendet, welche die DOC- und Sedimentkonzentrationen von realen aquatischen Medien nicht akkurat widerspiegeln. Die gemessenen Ökotoxizitäten von kationischen Polymeren in den standardisierten Tests können somit höher sein, als sie es in der Realität wirklich sind (Roy, 2020). Es wird in der Literatur deshalb vorgeschlagen, das Laborwasser auf die niedrigste biologisch tolerierbare Härte und den gesamten organischen Kohlenstoff auf einem zuverlässig messbaren Niveau (>1 bis <2 mg/L) zu standardisieren, um die Variabilität zu verringern und die Zuverlässigkeit der Bestimmung der grundlegenden aquatischen Toxizität von PQ-Verbindungen und anderen kationischen Polymeren zu erhöhen (Salinas et al., 2020).

Die amerikanische Umweltbehörde hat 2013 einen Zusammenhang zwischen der Struktur und der Ökotoxizität von kationischen Polymeren etabliert. Dieser beruht auf der Ladungsdichte und der Art der Hauptkette des Polymers (kohlenstoff-, silikon- oder biobasiert), woraus die aquatische Ökotoxizität abgeschätzt werden kann. Die Bewertung enthält ebenfalls einen auf der Ladungsdichte basierenden Minderungsfaktor, um den Einfluss von DOC und Schwebstoffen mitberücksichtigen zu können. Ein Zusammenhang zwischen Ökotoxizität und funktionellen Gruppen ist nicht dargestellt (US EPA, 2013).

Generell gibt es für PQ-Verbindungen nicht viele belastbare Ökotoxizitätsdaten. Falls Daten angegeben sind, fehlen oft entscheidende Merkmale bezüglich der getesteten Verbindung wie deren Ladungsdichte oder Molmasse, aber auch Daten bezüglich des Testmediums wie dessen Wasserhärte und DOC-Konzentration in diesem, wodurch die Vergleichbarkeit beeinträchtigt oder sogar unmöglich wird. Manche der analysierten Daten, besonders die analysierten SDS, geben ebenfalls nur einen Bereich für die Ökotoxizität an (z.B. 10-100 mg/L oder >100 mg/L). Tabelle 7 stellt die in der Recherche gefundenen Ökotoxizitäten dar. Es wurden jeweils Minimal- und Maximalwerte sowie die Daten für akute und chronische Ökotoxizität für die jeweiligen Organismen angegeben. Die Strukturformeln der PQ-Verbindungen können in Anhang A.4 gefunden werden.

Tabelle 7: In der Recherche gefundene Ökotoxizitäten von PQ-Verbindungen. Angegeben sind jeweils Minimal- und Maximalwerte.

Verbindung	Fisch [mg/L]	Krebs-/ Wirbellose [mg/L]	Algen [mg/L]	Bakterien [mg/L]
PQ-1	<u>Akut:</u> LC ₅₀ = 0,27			
PQ-2	<u>Akut:</u> LC ₅₀ = 0,13			
PQ-6	<u>Akut:</u> LC ₅₀ = 0,066-100 (die meisten Werten liegen unter 10 mg/L) EC ₅₀ = 0,1-0,5 NOEL: 0,043-3,2 <u>Chronisch:</u> NOEC: 0,25-0,5 LOEC: 0,5-1,0	<u>Akut:</u> EC ₅₀ = 0,014-100 LC ₅₀ = 0,2-2 (Süßwasser) LC ₅₀ = 628,5->1.000 (Salzwasser) NOEL: ≤0,059-125 <u>Chronisch:</u> EC ₂₀ = 0,0042 EC ₅₀ = 0,014-0,14 NOEL: ≤0,059	<u>Akut:</u> EC ₅₀ = 0,03-0,16 <u>Chronisch:</u> NOEC: 0,066	<u>Akut:</u> EC ₅₀ =>50-1.000
PQ-7	<u>Akut:</u> LC ₅₀ = 10-100	<u>Akut:</u> EC ₅₀ = 0,4->100	<u>Chronisch:</u> EC ₂₀ = 0,06-0,31	<u>Akut:</u> EC ₀ = 10-100
PQ-10	<u>Akut:</u> LC ₅₀ = <1,0-100 EC ₅₀ = 0,96->100 <u>Chronisch:</u> NOEC= 0,33 LOEC= 0,66	<u>Akut:</u> LC ₅₀ = 34-669 (Süßwasser) LC ₅₀ = >1.000 (Salzwasser) EC ₅₀ = 34-48	<u>Akut:</u> EC ₅₀ = 0,04-0,05 <u>Chronisch:</u> EC ₁₀ = 0,002-0,013	<u>Akut:</u> LC ₅₀ = >1.000-2.500 EC ₅₀ = 10-2.500
PQ-11	<u>Akut:</u> LC ₅₀ = 4,47-100 EC ₅₀ = 0,96->100 <u>Chronisch:</u> NOEC= <1,0 LOEC</= 1,0	<u>Akut:</u> EC ₅₀ = >50-177,1	<u>Akut:</u> EC ₅₀ = 0,08	
PQ-16	<u>Akut:</u> LC ₅₀ = 0,748-336	<u>Akut:</u> EC ₅₀ = 0,1->31,5	<u>Akut:</u> EC ₅₀ = 0,1->1,1	<u>Akut:</u> EC ₂₀ = 100->1,000 EC ₁₀ = 0,68-0,92
PQ-22	<u>Akut:</u> LC ₅₀ = 10-100 (Schätzung)	<u>Akut:</u> EC ₅₀ = 10-100 (Schätzung)		
PQ-28	<u>Akut:</u> EC ₅₀ = 1,33-1,66 <u>Chronisch:</u> NOEC= 0,3 LOEC= 0,6			

Verbindung	Fisch [mg/L]	Krebs-/ Wirbellose [mg/L]	Algen [mg/L]	Bakterien [mg/L]
PQ-32		<u>Akut:</u> LC ₅₀ = >110-<120 <u>Chronisch:</u> LC ₅₀ = >50-<60 EC ₅₀ = >0-<5		
PQ-33	<u>Akut:</u> LC ₅₀ = 0,14-10 (100 mg/l mit Huminsäuren anwesend) <u>Chronisch:</u> NOEC= 0,002	<u>Akut:</u> EC ₅₀ = 0,14-100		
PQ-37	<u>Akut:</u> LC ₅₀ = 5->100 (5mg/L ist eine Schätzung)	<u>Akut:</u> EC ₅₀ = 20->100 (20mg/L ist eine Schätzung)	<u>Akut:</u> EC ₅₀ = >100	
PQ-39	<u>Akut:</u> LC ₅₀ = 10-100 (basierend auf Tests mit analogen Produkten)	<u>Akut:</u> EC ₅₀ = 10-100 (basierend auf Tests mit analogen Produkten)		
PQ-42	<u>Akut:</u> LC ₁₀ = 0,32-0,47 LC ₅₀ = 0,044->600	<u>Akut:</u> LC ₅₀ = 0,218->60 LOEC= 0,7-25 NOEL= 0,08-0,23 EC ₅₀ = 0,266-0,35 <u>Chronisch:</u> LC ₅₀ = 13 NOEL= <7,8 LOEC= 0,02 NOEC= 0,012	<u>Akut:</u> LOEC=0,02 <u>Chronisch:</u> EC ₅₀ = 0,0088-0,11 NOEL= <0,001-0,05	
PQ-55	<u>Akut:</u> EC ₅₀ = 0,25-0,5 NOEC = 0,1 LOEC = 0,25			
PQ-67	<u>Akut:</u> L/EC ₅₀ = 10-100	<u>Akut:</u> LC ₅₀ = 669		<u>Akut:</u> EC ₅₀ = >1.000
PQ-68	<u>Akut:</u> LC ₅₀ = >20 NOEC = 20	<u>Akut:</u> EC ₅₀ = >20 NOEC = 20	<u>Akut:</u> EC ₅₀ = >18 NOEC: 4	<u>Akut:</u> IC ₂₀ = 700 IC ₅₀ = >1.000
PQ-69	<u>Akut:</u> EC ₅₀ = 127	<u>Akut:</u> EC ₅₀ = >134	<u>Akut:</u> EC ₅₀ = 6,1	<u>Akut:</u> EC ₂₀ = 1.500
PQ-80			<u>Akut:</u> EC ₁₀ = 135,26 EC ₂₀ = 241,79	

Verbindung	Fisch [mg/L]	Krebs-/ Wirbellose [mg/L]	Algen [mg/L]	Bakterien [mg/L]
PQ-86	Akut: LC ₅₀ = 1,3 - 6,8 NOEC = 0,5			Akut: IC ₅₀ = >1.000 IC ₁₀ = 370

Für manche PQ-Verbindungen wie z.B. PQ-6, PQ-7 und PQ-10 konnten mehr Daten zu Ökotoxizität aus verschiedenen Quellen identifiziert werden, wodurch die Daten eine höhere Sicherheit besitzen. Aus zusätzlichen Angaben zu Ladungsdichte und Molmasse konnte abgeleitet werden, dass die PQ-Verbindungen mit zunehmender Ladungsdichte und abnehmender Molmasse toxischer werden. Dies wurde ebenfalls in anderen Studien bestätigt (BAuA, 2018; Duis et al., 2021; Roy, 2020). Ein Zusammenhang zwischen Strukturmerkmalen bzw. funktionellen Gruppen und der Ökotoxizität konnte nicht gefunden werden. Polymere mit potenziellen gesundheitlichen oder ökotoxikologischen Bedenken besitzen häufig reaktive funktionelle Gruppen, jedoch kann bei diesen, aufgrund von fehlenden Daten, auch kein eindeutiger Trend bezüglich bestimmter funktioneller Gruppen erkannt werden (Bougas et al., 2020).

Eine Sortierung der erfassten Toxizitätsdaten nach den kritischen Konzentrationen ergab, dass diese bei den Algen tendenziell niedriger sind als bei den anderen Populationen. Die akuten EC50-Werte liegen dabei oftmals unter 1 mg/L und die EC10- und EC20-Werte in den chronischen Versuchen unterhalb 0,5 mg/L. Somit hätten alle analysierten PQ-Verbindungen eine hohe Ökotoxizität gegenüber Algen, jedoch gibt es für einige Verbindungen auch Werte oberhalb 1mg/L wie z.B. PQ-16, PQ-37 und PQ-80 und generell sind nicht viele Daten bezüglich Algen vorhanden. Die PQ-Verbindungen binden an die negativ geladene Zellwand der Algen und brechen diese auf, in ausreichend hoher Konzentration führen sie sogar zur Ausflockung der Algen (Duis et al., 2021). Manche PQ-Verbindungen werden daher unter anderem als Algizid in Schwimmbädern benutzt (siehe Kapitel 3.2).

Bei den Krebstieren, vor allem Daphnien, kann eine hohe Abhängigkeit von der Ladungsdichte erkannt werden. PQ-10 besitzt eine vergleichsweise geringe Ladungsdichte (~1 meq/g) und weist LC50-Wert zwischen 34 und 669 mg/L auf, was auf eine niedrige bis nicht vorhandene Ökotoxizität schließen lässt (vergleiche Tabelle 6). Bei PQ-16 hingegen liegt der EC50-Wert für Daphnien zwischen 0,1 und 31,5 mg/L, wobei die besagte Konzentration umso niedriger ist, je höher die Ladungsdichte des Polymers ist. Dieser Effekt kann ebenfalls bei PQ-7 gesehen werden, dessen EC50-Werte für Daphnien zwischen 0,4 und >100 mg/L schwanken. Für PQ-6, welches eine hohe Ladungsdichte von 6,2 meq/g besitzt, liegen die LC50-Werte bei den Daphnien zwischen 0,2 und 0,77 mg/L und für andere Süßwasser Krebstiere zwischen 0,32 und 2 mg/L. Bei den Salzwasser Krebstieren liegen die LC50-Werte von PQ-6 bedeutend höher zwischen 628 bis >1.000 mg/L, womit PQ-6 für diese Lebewesen nicht ökotoxisch ist, obwohl es eine hohe Ladungsdichte aufweist. Dies zeigt, dass die Wasserhärte bzw. im Wasser gelöste ionisch vorliegende Salze ebenfalls einen Einfluss auf die Ökotoxizität von PQ-Verbindungen haben (Duis et al., 2021).

Für Fische liegen die meisten Toxizitätsdaten vor. Die PQ-Verbindungen binden hierbei an die Kiemen der Fische und interagieren dadurch mit dem Sauerstoff- und Ionenaustausch (Duis et al., 2021). Für PQ-10 liegen die meisten EC50-Werte unterhalb von 5 mg/L, jedoch gibt es auch Werte zwischen 10 und 100 mg/L. Bei den hierzu gefundenen Daten ist jedoch oft nicht klar, welche Ladungsdichte die Verbindungen besitzen (meistens nur als „Niedrige Ladungsdichte“ gekennzeichnet). Die LC50-Werte liegen auch meist unter 5 mg/L, womit PQ-10 für Fische nur moderat ökotoxisch wäre. Bei PQ-16 schwanken die LC50-Werte zwischen 0,1 und 2,2 mg/L, wobei auch hier derselbe Zusammenhang zwischen der Ladungsdichte und der Ökotoxizität

erkannt werden kann. Für PQ-42 schwanken die LC50-Werte zwischen 0,044 und >600 mg/L, wobei die meisten Werte unter 1 mg/L liegen. Für keine der identifizierten Daten wurde jedoch eine Molmasse oder Ladungsdichte angegeben, womit die Werte nicht tiefgründiger analysiert werden können. Bei PQ-6 liegen die LC50-Werte zwischen 0,066 und 100 mg/L, wobei die meisten Werte unterhalb von 1 mg/L liegen und sich daraus ebenfalls eine hohe Ökotoxizität für PQ-6 ergeben würde.

In den Bakterienkulturen in aktiviertem Klärschlamm wirkten die analysierten PQ-Verbindungen generell nicht toxisch (PQ-10 EC50 >1.000 mg/L; PQ-16 EC20 100-1.000 mg/L). In regulären Bakterienkulturen zeigten einige PQ-Verbindungen eine höhere Ökotoxizität. PQ-16 hatte einen EC10-Wert zwischen 0,68 und 0,92 mg/L und PQ-7 einen EC0-Wert zwischen 10 und 100 mg/L für das Bakterium *Pseudomonas putida*, was darauf schließen lässt, dass die PQ-Verbindungen in den Klärschlammversuchen stark an diesen binden und somit nicht mit den Organismen interagieren können (Duis et al., 2021).

Generell sollte jedoch festgehalten werden, dass es extern schwer ist, die Konzentrationen von PQ-Verbindungen in der Natur nachzuweisen. Es gibt aktuell keine massenspektroskopische Methode, um PQ-Konzentrationen zu überprüfen, da die Verbindungen an Oberflächen haften und ausfallen können, was zu Messfehlern führt (ECETOC, 2021). Es wird aktuell jedoch daran gearbeitet, geeignete Prozeduren zur Konzentrationsbestimmung von kationischen Polymeren in aquatischen Medien zu etablieren (CEFIC-LRI, 2022).

4 Schlussfolgerung

Dieses Gutachten wurde aufbauend auf einem internen Bericht des UBA bezüglich der Zusammensetzung, Abbaubarkeit und Ökotoxizität wasserlöslicher, flüssiger und gelbildender Polymere ins Leben gerufen. Bei dem Bericht des UBA stellte sich heraus, dass insbesondere die Polyquaternium-Verbindungen schädliche Umweltauswirkungen aufweisen, insbesondere durch ihre Persistenz, ökotoxikologischen Eigenschaften und hohen Freisetzungsmengen, welche auf ihren Einsatz in Kosmetikprodukten zurückgeführt werden können. Da Polymere nicht in den Geltungsbereich von REACH fallen und toxikologische Versuche aufwändig und kostspielig sind, liegen nur sehr wenige Informationen und Daten für diese Verbindungen vor und die bisherigen Einschätzungen basieren größtenteils auf den Selbsteinstufungen der Hersteller unter der CLP-Verordnung.

In diesem Gutachten wurde der aktuelle Stand von PQ-Verbindungen dargestellt. Hierfür wurde wissenschaftliche Literatur, Berichte, Statistiken und Bewertungen zu PQ-Verbindungen recherchiert und ausgewertet. Die Recherche erfolgte im Laufe des Projekts kontinuierlich bis einschließlich Mai 2022. Zusätzlich wurde eine Umfrage an relevante Stakeholder aus der Industrie gesendet und Interviews mit Experten aus Forschungsinstituten, Nichtregierungsorganisationen, Industrieverbänden und Universitäten durchgeführt, um an weitere Daten zu gelangen.

Ziel der Recherchen und der Interviews war es, einen Überblick über die Struktur, Zusammensetzung und Diversität der PQ-Verbindungen zu bekommen, sowie Daten bezüglich der hergestellten, verwendeten und im- und exportierten Mengen zu erhalten. Ebenfalls wurden Daten zu potentiellen Umweltgefährdungen, wie z.B. der Ökotoxizität, Persistenz und dem Bioakkumulationspotential ermittelt. Aus diesen Informationen wurden potentielle Zusammenhänge zwischen der Struktur und dem Umweltverhalten abgeleitet sowie Wissenslücken identifiziert.

PQ-Verbindungen haben als gemeinsames Merkmal ein vierfachgebundenes Stickstoffatom (Ammoniumion) und somit positive Ladungen innerhalb des Moleküls, wodurch sie ihre besonderen Eigenschaften bekommen. Mit der Dichte der positiven Ladungen erhöht sich die Affinität der Moleküle, sich in polaren Medien wie z.B. Wasser zu lösen. Zudem können sie durch die Ladungen an negativ geladene Oberflächen und Moleküle binden und besitzen so antistatische Eigenschaften. Diese Bindung an Oberflächen ist insbesondere bei der Anwendung in Shampoos und der Textilindustrie erwünscht, da das Shampoo bzw. die Textilfarbe dadurch besser auf dem Haar/der Faser haften kann. Im Wasser gelöst, binden die Moleküle ebenso an negativ geladene Verbindungen/Teilchen, weswegen sie als Fällungsmittel in der Abwasseraufbereitung verwendet werden. Weitere Anwendungen umfassen z.B. die Verwendung als antimikrobielles Mittel und Algizid. Repräsentative Daten zu den hergestellten und verwendeten Mengen an PQ-Verbindungen konnten nicht ermittelt werden, weshalb hier noch Forschungs- und Aufklärungsbedarf besteht.

Durch die Anwendungen der PQ-Verbindungen landen diese nach Gebrauch direkt im Abwasser (z.B. aus Kosmetikprodukten) oder werden direkt im Abwasser eingesetzt (z.B. als Fällungsmittel). Von dort gelangen sie zunächst in die Kläranlagen und schlussendlich potentiell in die Umwelt, wo sie mit aquatischen Lebewesen interagieren können. Generell binden PQ-Verbindungen aufgrund ihrer positiven Ladungen schnell an gelöste Verbindungen und Schwebstoffe und fallen zusammen als neutraler Komplex aus, wodurch die Verbindungen nicht mehr bioverfügbar sind. Sie reichern sich deshalb meistens in der Klärschlammphase einer Kläranlage an.

Falls sie in Kontakt mit aquatischen Lebewesen kommen, können sie mit diesen interagieren. Beispielsweise binden sie an die negativ geladene Lipiddoppelschicht in Zellmembranen und an der äußeren Zellwand von Algen und brechen diese dadurch auf, was schlussendlich zum Zelltod

führt. In Fischen binden sie an die Kiemenoberflächen, wodurch deren Ionenregulierung gestört wird.

Die gemessenen Ökotoxizitäten bestätigen zwar die schädlichen Auswirkungen dieser Verbindungen, jedoch werden diese Versuche in sauberen Testmedien durchgeführt und spiegeln somit nicht unbedingt den Zustand in der Natur wider. Es konnte gezeigt werden, dass die Anwesenheit von DOC und Schwebstoffen zu einer tausendfachen Verringerung der Ökotoxizität führen kann.

Daher kann geschlussfolgert werden, dass die PQ-Verbindungen aufgrund ihrer Anwendungen einen hohen Eintrag in das Abwasser und schlussendlich in die Natur haben können. Infolge ihrer positiven Ladungen binden sie in der wässrigen Phase jedoch schnell an DOC und Schwebstoffe, fallen dadurch aus und sind nicht mehr bioverfügbar. Es wird daher angenommen, dass die reale Ökotoxizität niedriger als die im Labor gemessene ist. Ein Zusammenhang zwischen Struktur und Ökotoxizität konnte nicht erkannt werden, jedoch nimmt die Ökotoxizität mit höherer Ladungsdichte und abnehmendem Molekulargewicht zu. Der Eintrag solcher Verbindungen in das Abwasser sollte dennoch vermieden werden, da die meisten PQ-Verbindungen persistent sind und die Verbindungen als Verunreinigung in der Natur vorliegen. Selbst wenn PQ-Verbindungen an Schwebstoffe und DOC gebunden sind, kann eine Aufnahme mittels Nahrung durch aquatische Organismen nicht ausgeschlossen werden.

5 Quellenverzeichnis

- 3V. (n.d.-a). *Technical Data Sheet Conditioner P6*.
- 3V. (n.d.-b). *Technical Data Sheet Synthalen® CR*.
- Andersen, F. A. (1995). Final report on the safety assessment of Quaternium-7. *Journal of Rhe American College of Toxicology*, 14(6), 476–484.
- Ashland. (2018a). *Technical Data Sheet Aquastyle™ 300 N polymer series*.
- Ashland. (2018b). *Technical Data Sheet Chromohance™ 113 polymer*.
- Ashland. (2019). *Technical Data Sheet gafquat 440, 755N, and HS-100 polymers*.
- BASF. (2005). *Technical Data Sheet Luviquat® Polymer Grades*.
- BASF. (2021a). *Technical Data Sheet LUVIQUAT® Style*.
- BASF. (2021b). *Technical Data Sheet Luviquat UltraCare*.
- BAuA. (2018). *Flüssige und gelartige Polymerverbindungen: Einschätzung zu Eigenschaften und Handlungsbedarf im Hinblick auf flüssige und gelartige Kunststoffe - (Unveröffentlicht)*.
- Bertling, J., Hamann, L., & Hiebel, M. (2018). *Mirkoplastik und synthetische Polymere in Kosmetikprodukten sowie Wasch-, Putz- und Reinigungsmitteln*.
- Bingham, J., Cartner, T. J., Mays Suko, P. A., & Leslie, R. A. (2019). Multifactor Assessment of Non-Antimicrobial Soap Performance. In *Open forum infectious diseases* (Vol. 6, Issue 5, p. ofz151).
<https://doi.org/10.1093/ofid/ofz151>
- Bioalkemia. (2015). *Technical data sheet*.
- Boethling, R. S., & Nabholz, J. V. (1997). *Environmental Assessment of Polymers Under The U.S. Toxic Substances Control Act.pdf*.
- Bougas, K., Corden, C., Crookes, M., Federici, G., & Fisk, P. (2020). *Scientific and technical support for the development of criteria to identify and group polymers for Registration/Evaluation under REACH and their impact assessment*. <https://doi.org/10.2779/890644>
- Carmona-Ribeiro, A. M., & de Melo Carrasco, L. D. (2013). Cationic antimicrobial polymers and their assemblies. In *International journal of molecular sciences* (Vol. 14, Issue 5, pp. 9906–9946).
<https://doi.org/10.3390/ijms14059906>
- CCI. (2007). *Cola®Moist 300P*.
- CCI. (2017). *Poly Suga® Quat*.
- CEFIC-LRI. (2022). *ECO46 – Improved aquatic Testing and Assessment of cationic Polymers (iTAP)*. <http://cefic-lri.org/projects/eco-46-improved-aquatic-testing-and-assessment-of-cationic-polymers-itap/>
- Chemical Book. (n.d.). *Polyquaternium-7 Produkt Beschreibung*. 2021.
https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_DE_CB3375776.htm
- CIR. (2021). *Safety Assessment of Polyquaternium-6 as Used in Cosmetics*.
- Clariant. (2014). *Product Fact Sheet Genamin PQ 43 PB*. <http://www.bodymedia.com/About-Us/Press-Kit>
- ClearView. (2015). *SDS ClearView Poly Power 60*.
- CoastSouthwest. (2016a). *Technical Data Sheet Endicare® PQ-39*.
- CoastSouthwest. (2016b). *Technical Data Sheet Endicare® PQ-22*.
- CRC. (2007). *Chemicals of Concern in Wastewater Treatment Plant Effluent: State of the Science in Australia*.
- Cumming, J., Hawker, D., Chapman, H., & Nugent, K. (2011). The fate of polymeric quaternary ammonium salts from cosmetics in wastewater treatment plants. *Water, Air, and Soil Pollution*, 216(1–4), 441–450.
<https://doi.org/10.1007/s11270-010-0543-5>

- Cumming, J., Hawker, D. W., Nugent, K. W., & Chapman, H. F. (2008). Ecotoxicities of polyquaterniums and their associated polyelectrolyte-surfactant aggregates (PSA) to *Gambusia holbrooki*. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 43(2), 113–117. <https://doi.org/10.1080/10934520701781160>
- Destatis. (2021). *Klärschlammverwertung nach Bundesländern*. <https://www.destatis.de/DE/Themen/Gesellschaft-Umwelt/Umwelt/Wasserwirtschaft/Tabellen/liste-klarschlammverwertungsart.html>
- Duis, K., Junker, T., & Coors, A. (2021). Environmental fate and effects of water-soluble synthetic organic polymers used in cosmetic products. *Environmental Sciences Europe*, 33(1). <https://doi.org/10.1186/s12302-021-00466-2>
- ECCC. (2020). *Screening Assessment Poly(amines) Group*.
- ECETOC. (2021). *Case Studies Putting the ECETOC Conceptual Framework for Polymer Risk Assessment (CF4Polymers) into Practice*. (Issue 133). <https://www.ecetoc.org/wp-content/uploads/2021/09/ECETOC-TR-133-3-CF4Polymers-Case-Studies.pdf>
- ECHA. (2008). *Guidance on information requirements and chemical safety assessment Chapter R. 10 Characterisation of dose [concentration]-response for environment* (Issue May).
- Elder, R. (1988). Final Report on the Safety Assessment of Polyquaternium-10. *J Am Coll Toxicol*, 7(3).
- Ferguson, S. A., & Meyerhoff, M. E. (2017a). Characterization and Quantification of Polyquaterniums via Single-Use Polymer Membrane-Based Polyion-Sensitive Electrodes. *ACS Sensors*, 2(2), 268–273. <https://doi.org/10.1021/acssensors.6b00787>
- Ferguson, S. A., & Meyerhoff, M. E. (2017b). Manual and Flow-Injection Detection/Quantification of Polyquaterniums via Fully Reversible Polyion-Sensitive Polymeric Membrane-Based Ion-Selective Electrodes. *ACS Sensors*, 2(10), 1505–1511. <https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00527>
- Hildebrandt, C., Wagner, D., Kohlmann, T., & Kramer, A. (2012). In-vitro analysis of the microbicidal activity of 6 contact lens care solutions. In *BMC infectious diseases* (Vol. 12, p. 241). <https://doi.org/10.1186/1471-2334-12-241>
- Interpolymer. (n.d.). *Technical Data Sheet Syntran® 5320*.
- Johnson, W. J., Heldreth, B., Bergfeld, W. F., Belsito, D. V., Hill, R. A., Klaassen, C. D., Liebler, D. C., Marks, J. G. J., Shank, R. C., Slaga, T. J., Snyder, P. W., & Andersen, F. A. (2016). Safety Assessment of Polyquaternium-22 and Polyquaternium-39 as Used in Cosmetics. *International Journal of Toxicology*, 35(3 suppl), 47S-53S. <https://doi.org/10.1177/1091581816669116>
- Jover. (n.d.). *Vercare Filmer*.
- KCI. (n.d.). *Factsheet Polyquat L420KC*.
- KCI. (2019). *Technical Data Sheet Hydroquat 510NPKC*.
- Lohmann, R., Cousins, I. T., Dewitt, J. C., Glüge, J., Goldenman, G., Herzke, D., Lindstrom, A. B., Miller, M. F., Ng, C. A., Patton, S., Scheringer, M., Trier, X., & Wang, Z. (2020). Are Fluoropolymers Really of Low Concern for Human and Environmental Health and Separate from Other PFAS? *Environmental Science and Technology*, 54(20), 12820–12828. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03244>
- Lubrizol. (2012a). *Technical Data Sheet Merquat™ 100 Polymer*.
- Lubrizol. (2012b). *Technical Data Sheet Merquat™ 2003PR Polymer*.
- Lubrizol. (2012c). *Technical Data Sheet Merquat™ 550PR Polymer*.
- Lubrizol. (2012d). *Technical Data Sheet Merquat™ 5 Polymer*.
- MakingCosmetics. (2017). *Fact Sheet Polyquaternium-7*.
- Matoba, A. Y., Peterson, J. R., & Wilhelmus, K. R. (2016). Dendritiform Keratopathy Associated with Exposure to Polyquaternium-1, a Common Ophthalmic Preservative. *Ophthalmology*, 123(3), 451–456. <https://doi.org/10.1016/j.ophtha.2015.10.063>

- Miwon. (2012). *Technical Data Sheet Mihapol PQ11-20*.
- NICNAS. (2009a). *NICNAS Full public report FULL PUBLIC REPORT 1-Dodecanaminium, N,N-dimethyl-N-[3-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)amino]propyl]-, chloride, polymer with N-[3-(dimethylamino)propyl]-2-methyl-2-propenamamide, 1-ethenylhexahydro-2H-azepin-2-one and 1-ethenyl-2-pyrr*.
- NICNAS. (2009b). *NICNAS Full public report Polyquaternium-68*.
- NICNAS. (2009c). *NICNAS Full public report Polyquaternium-86*.
- Pecquet, A., McAvoy, D., Pittinger, C., & Stanton, K. (2019). Polymers Used in US Household Cleaning Products: Assessment of Data Availability for Ecological Risk Assessment. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 15(4), 621–632. <https://doi.org/10.1002/ieam.4150>
- Pereira, J. L., Vidal, T., Gonçalves, F. J. M., Gabriel, R. G., Costa, R., & Rasteiro, M. G. (2018). Is the aquatic toxicity of cationic polyelectrolytes predictable from selected physical properties? *Chemosphere*, 202, 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.101>
- Presperse. (2019). *Technical data sheet Lipidure® series – hair care*.
- Roy, K. (2020). *Ecotoxicological QSARs*. Springer. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-1-0716-0150-1>
- SAAPedia. (2021). *Plyquaternium-42*. <http://www.saapedia.org/en/saa/?type=detail&id=3766>
- Salinas, E. R., Bozich, J. S., Kolbensschlag, S., Kary-Heinrich, M., Hopp, P. W., Lukas, R., Zok, S., & Hidding, B. (2020). Aquatic testing guidelines insufficiently control the influence of dilution water toc and hardness on cationic polymer toxicity – A proposal to improve standardized test procedures. *Chemosphere*, 259, 127473. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127473>
- Shokri, J., Shamseddini Lori, M., & Monajjemzadeh, F. (2018). Examining polyquaternium polymers deposition on human excised hair fibers. *Journal of Cosmetic Dermatology*, 17(6), 1225–1232. <https://doi.org/10.1111/jocd.12454>
- Silicones Plus. (n.d.-a). *Product Information: SPI-PQ7*.
- Silicones Plus. (n.d.-b). *Product Information SPI-PQ-51*.
- Solvay. (2018). *Technical Data Sheet Mirapol A 15*.
- SPIN. (2022). *SPIN Datenbank*. <http://spin2000.net/>
- TC USA. (2018). *Technical Data Sheet ZENIGLOSS® Q ZENIGLOSS® Q*.
- Tinci. (2012). *Cationic conditioners Polyquta 220*.
- Traupe, B., Fölster, H., Max, H., & Schulz, J. (2017). Effective axillary malodour reduction by polyquaternium-16-containing deodorants. *International Journal of Cosmetic Science*, 39(2), 141–148. <https://doi.org/10.1111/ics.12358>
- US EPA. (2013). *Interpretive Assistance Document for Assessment of Polymers*.

A Anhänge

A.1 Detaillierte Vorgehensweise

A.1.1 Literaturrecherche

Zunächst wurde die Europäische Kosmetik-Datenbank (CosIng) nach PQ-Verbindungen durchsucht, wobei 109 individuelle Verbindungen gefunden werden konnten. Die Ergebnisse beinhalten den Namen der Verbindungen, eine kurze Beschreibung des Aufbaus, sowie deren Anwendungsgebiete. Diese wurden in die Exceltabelle überführt und dienten als Grundlage für die weitere Recherche.

Aufbauend auf den gefundenen PQ-Verbindungen wurde zunächst nach Sicherheitsdatenblättern (SDS) gesucht, da diese Daten zur (Öko-)Toxizität und den Gefahrenstufungen der erwähnten Verbindungen beinhalten. Die SDS wurden mittels Internetrecherche identifiziert, wofür Schlagwörter wie „SDS“, „MSDS“ und „Safety data sheet“ in Kombinationen mit jeder aus der CosIng-Datenbank identifizierten PQ-Verbindung verwendet worden sind. Ebenfalls wurden Produktkataloge und technische Datenblätter/Factsheets, falls bei der Internetrecherche gefunden, gesichtet. Alle in diesen Quellen identifizierten, relevanten Informationen wurden in die Exceltabelle aufgenommen und der jeweiligen PQ-Verbindung zugeordnet.

In einem nächsten Schritt wurden die Informationen, die bereits in dem UBA-Bericht „Flüssige und gelartige Polymerverbindungen: Einschätzung zu Eigenschaften und Handlungsbedarf im Hinblick auf flüssige und gelartige Kunststoffe“ enthalten sind, in die Matrix übertragen. Dabei wurden nur Informationen übernommen, welche eindeutig PQ-Verbindungen zugeordnet werden konnten. Manche Daten waren Produktnamen wie z.B. „Sanfloc CH009P“ zugeordnet, für die keine eindeutige Verbindung gefunden werden konnte.

Anschließend wurde eine Literaturrecherche durchgeführt. Hierfür wurde ein Suchstring erstellt und mit dem UBA abgestimmt, welcher alle potenziell projektrelevante Informationen enthält, wie z.B. Emissionen, Ökotoxizität, Molmasse und Ladungsdichte der eingesetzten PQ-Verbindungen. Der erstellte Suchstring enthält im ersten Teil das Wort „Polyquaternium“ und alle mögliche Synonyme und Schreibweisen und im zweiten Teil (nach „AND“) die projektrelevanten Schlagwörter:

(polyquaternium OR "poly quaternium" OR "poly quaternary ammonium" OR polyquat OR "poly quat" OR "poly ammonium") AND (synthes OR produc* OR "functional group" OR compound OR derivate* OR "side chain" OR degradation OR biodegrad* OR MWD OR "molecular weight distribution" OR dispersity OR appli* OR classif* OR release OR toxic* OR ecotoxic* OR "charge density" OR SDS OR safety OR exposure OR bioaccum* OR persista* OR emission* OR emitt*)*

Hierbei wurde ein Suchzeitraum von 2010-2021 verwendet, um die im UBA-Bericht dargestellten Daten zu aktualisieren und zu ergänzen. Die gefundenen Publikationen wurden extrahiert und im Referenzprogramm Mendeley zusammengeführt. Nach dem Löschen von Duplikaten blieben 321 individuelle Publikationen übrig, die anschließend bezüglich ihrer Relevanz für die Auswertung bewertet wurden. Hierfür wurden in Abstimmung mit dem Umweltbundesamt Eignungskriterien erstellt, nach denen die Publikationen bewertet worden sind, um sie für die weitere Auswertung ein- bzw. auszuschließen. Die folgenden Kriterien wurden dabei angewendet:

Kriterien bezogen auf den Titel und die Schlagwörter

Inklusion:

- ▶ Polyquaternium im Titel (inkl. Abkürzungen und Synonymen),
- ▶ Projekterlevante Anwendung von Polyquaternium (antibakteriell, Kontaktlinsen, Haaranwendung etc.),
- ▶ Artikel zu spezifischer projektrelevanter Eigenschaft (Toxizität, Abbaubarkeit, etc.).

Exklusion:

- ▶ In Bezug auf Medizinforschung (Proteinverhalten, Zellen, etc.),
- ▶ In Bezug auf Chemieforschung (Verwendung als Reaktant oder als Produkt),
- ▶ In Bezug auf neue Technologien (LCDs, touch screen, Solarzellen).

Kriterien bezogen auf den Abstract

Inklusion:

- ▶ Zentrale Rolle von PQ,
- ▶ Erwähnung von projektspezifischen Eigenschaften bezüglich PQ,
- ▶ Erwähnung von projektrelevanter Verwendung von PQ,
- ▶ Mischung aus Polyquaternium und unbedenklichen anderen Polymeren, welche häufig in Kosmetika/Shampoo etc. eingesetzt werden (z.B. PEG, PVP und Ähnliche).

Exklusion:

- ▶ Polyquaternium spielt keine signifikante Rolle,
- ▶ Verwendung von Mischungen, welche Polyquaternium enthalten (z.B. PQ + Chrom Nanopartikel oder PQ + anderen Chemikalien) mit der Ausnahme von Mischungen aus Polyquaternium und unbedenklichen anderen Polymeren, welche häufig in Kosmetika/Shampoo etc. eingesetzt werden (z.B. PEG, PVP und Ähnliche).

Anhand der Bewertung konnten 37 relevante Publikationen identifiziert werden, deren projektrelevante Inhalte ausgewertet und in die Exceltabelle übertragen worden sind.

Im Anschluss an die Literaturrecherche wurde eine weitere fokussierte Recherche zu dem Umweltverhalten von PQ-Verbindungen durchgeführt. Hierfür wurden die Quellenverzeichnisse der analysierten Publikationen auf weitere relevante Veröffentlichungen hin gesichtet. Zusätzlich wurde eine kurze Internetrecherche zu weiteren Publikationen durchgeführt, wobei generell nach der Ökotoxizität von kationischen Polymeren/PQ-Verbindungen, oder nach bestimmten PQ-Verbindungen gesucht wurde. Die hierbei identifizierten Informationen wurden ebenfalls in die Exceltabelle übertragen.

A.1.2 Fragebogen

Entsprechend den bei der Internet- und Literaturrecherche identifizierten, relevanten Anwendungen von Polyquaternium-Verbindungen wurden relevante Hersteller, Anwender und

sonstige Fachexperten identifiziert. Diese wurden zusammen mit den recherchierten Kontaktdaten in einer Exceltabelle gesammelt und werden anschließend mit dem UBA abgestimmt.

Basierend auf den Ergebnissen der Internet- und Literaturrecherche bzw. den dabei identifizierten Lücken wurden Fragen entwickelt und mit dem UBA abgestimmt. Anschließend wurden diese in einen Online-Fragebogen eingearbeitet und dann über das Online-Umfragetool SurveyMonkey an die identifizierten Stakeholder versendet.

Der Fragebogen wurde an insgesamt 58 Stakeholder versendet. Der Fragebogen wurde insgesamt 43 Mal geöffnet, wobei er in 20 Fällen nur geöffnet und wieder geschlossen wurde, ohne dass etwas ausgefüllt wurde. Dabei kann nicht ermittelt werden, wer den Fragebogen geöffnet hat. In 16 weiteren Fällen wurde nur angegeben, in welchem Tätigkeitsfeld der jeweilige Stakeholder aktiv ist (Herstellung, Anwendung, Verband), jedoch wurden auch in diesen Fällen keine weiteren Daten angegeben (z.B. Firmenname). In den restlichen sieben Fällen wurde der Firmen-, bzw. der Verbandname angegeben, und in fünf dieser sieben Fälle ebenfalls eine E-Mailadresse und Telefonnummer für Rückfragen, wobei ein Stakeholder doppelt aufgeführt ist. Dies bedeutet, dass sechs individuelle Firmen geantwortet haben, wovon vier ihre Kontaktdaten angegeben haben. Die folgende Tabelle fasst diese Informationen zusammen:

Tabelle 8: Anzahl der versendeten und ausgefüllten Fragebögen

Kategorie	Versendet an Stakeholder	Fragebogen geöffnet	Fragebogen geöffnet aber nicht ausgefüllt	Fragebogen geöffnet, aber nur Tätigkeitsfeld angegeben	Fragebogen geöffnet und Firmen- bzw. Verbandsname angegeben	Kontaktdaten für Rückfragen angegeben
Anzahl	58	43	20	16	6	4

Alle sechs Stakeholder, welche ihren Firmennamen angegeben haben, haben den Fragebogen ausgefüllt, wobei in vielen Fällen nur die vorgegebenen PQ-Verbindungen angeklickt worden sind, ohne dass weitere Daten zu den Herstellung-, Verwendungsmengen usw. angegeben wurden. Dadurch ergibt sich aus diesen Daten kein Mehrwert für das Projekt.

Vier Stakeholder haben für das Projekt relevante Informationen in den Fragebogen eingetragen (in unterschiedlicher Detailtiefe, teils nur zu wenigen Punkten des Fragebogens). Des Weiteren wurde auf weitere relevante Quellen verwiesen. Die Informationen aus den Fragebögen sowie aus den weiteren Quellen wurden in den Ergebnisteil des Berichts Kapitel (3) eingearbeitet.

A.1.3 Experteninterviews

Aufbauend auf die durch die Umfrage erhaltenen Informationen und noch vorhandene Lücken wurden anschließend noch gezielt Experteninterviews durchgeführt. Hierfür wurde, in Zusammenarbeit mit dem UBA, ein Leitfaden mit relevanten Fragen erarbeitet, die in den Gesprächen adressiert wurden.

Vier Stakeholder haben im Fragebogen Kontaktdaten für eine Rückmeldung angegeben, welche nach Abschluss kontaktiert worden sind. Des Weiteren wurden zwei zusätzliche Experten kontaktiert. Insgesamt haben sich vier Stakeholder bereit erklärt, in einem Telefoninterview nochmals vertieft auf das Thema einzugehen und weitere Daten zu liefern.

Oft konnten die befragten Stakeholder keine genauen Angaben zu den Mengen an PQ-Verbindung geben, da diese beispielsweise bei Verbänden gar nicht genau bekannt waren, oder aber die Mengen bewegten sich meist in der Größenordnung von ≤ 10 t/a. Ein allgemeiner Konsens herrschte bei einer als eher gering eingeschätzten Ökotoxizität bzw. Gefahr der Bioakkumulation der PQ-Verbindungen bei der Produktion/Verwendung in den Firmen selbst. Diese gaben an, dass Reste nach guter Laborpraxis oder in firmeneigenen Kläranlagen mit dem Klärschlamm als Sondermüll entsorgt werden und nicht in die Umwelt gelangen. Bei industriellen Abnehmern der Produkte kommen die PQ-Verbindungen nur in geringen Konzentrationen vor, werden ggf. noch weiter verdünnt und enden auch dort in einer gut geregelten Entsorgung. Gegebenenfalls können die PQ-Verbindungen durch ihre Eigenschaften sogar andere, weit bedenklichere Chemikalien ersetzen.

Da bei den Stakeholdern keine Freisetzung in die Umwelt bzw. die allgemein zugängliche Abwasserentsorgung erfolgt, wurden von diesen selbst keine Studien zur Bioakkumulation oder Ökotoxizität durchgeführt. Bei den teilnehmenden Stakeholdern war der Konsens, dass solche Anwendungsgebiete ggf. genauerer Untersuchungen bedürfen. Jedoch wurde hier von den Teilnehmern der Interviews häufig erwähnt, dass sich die PQ-Verbindungen in der Umwelt oder einer Kläranlage an dort vorhandene Teilchen binden und so, falls überhaupt, eine deutlich geringere Toxizität aufweisen als in Laborstudien.

Tabelle 9: Antworten in dem Experteninterview herstellendes Unternehmen 1

Verbindung	Menge pro Jahr [t/a]	Import und Export [t/a]	Verwendung und Anwendungskonzentration	Molmasse und Ladungsdichte	Ökotoxizität	Abbaubarkeit und Bioakkumulation	Umgang mit Verschüttungen und Produktionsresten
Polydiallylverbindung	4,1	3,7 Export in nicht-EU Länder	Echtheitsverbesserung von Färbungen und Drucken; 2-5%	ca. 130.000 g/mol	Ökotoxizität wurde aufgrund der hohen Molmasse nicht gemessen	Die positiv geladenen quaternäre Verbindungen binden an negative Partikel im Abwasser und fallen aus	Aufgrund der sehr geringen Konzentration sind diese vernachlässigbar. Produktionsreste werden im Klärschlamm der eigenen Kläranlage entsorgt.
Copolymer aus PQ-6 und Diallylamin	125	109 Export in nicht-EU Länder					
PQ-6	10	4,7 Export in nicht-EU Länder					

Tabelle 10: Antworten in dem Experteninterview verarbeitendes Unternehmen 1

Verbindung	Menge pro Jahr [t/a]	Import und Export [t/a]	Verwendung und Anwendungskonzentration	Molmasse [g/mol] und Ladungsdichte [meq./g]	Ökotoxizität	Abbaubarkeit und Bioakkumulation	Umgang mit Verschüttungen und Produktionsresten
PQ-6	1	Ware wird von deutschen Händlern bezogen	Reinigungsbäder; Erhöhung der Standzeit und bessere Separation von Öl und Wasser. Sehr geringe Menge in Produkt und weitere Verdünnung im Reinigungsbad	Keine Angaben	<p>BSB5: 88.000 mg/L CSB: 500.000 mg/L</p> <p>Aquatox (Goldorfe): 2-10 mg/L, LC50, 96h Bakterium: >50 mg/L, EC50</p> <p>Alge: 1,5 mg/L, EC50</p> <p>akut Fisch (Regenbogenforelle): 0,74 mg/L, LC50</p> <p>Daphnien: 1,8 mg/L, LC50 48h</p>	Aus Erfahrung mit Carboxylaten: PQ-haften an Feststoffen an und werden abgetrennt	Entsorgung aus Produktion in eigener Kläranlage. Reinigungsschlamm wird als Sondermüll entsorgt.

Tabelle 11: Antworten in dem Experteninterview Verband 1

Verbindung	Menge pro Jahr [t/a]	Import und Export [t/a]	Verwendung und Anwendungskonzentration	Molmasse [g/mol] und Ladungsdichte [meq./g]	Ökotoxizität	Abbaubarkeit und Bioakkumulation	Umgang mit Verschüttungen und Produktionsresten
Keine Angaben	Keine Angaben möglich	Keine Angaben möglich	Shampoo, Hairstyling und Duschgel (als Beispiele), 0,1-1,5% (falls überhaupt enthalten), selten bis 5%	Für Zusammenhänge wurde auf einen Artikel von Duis et al., (2021) verwiesen.	Für Daten wurde auf einen Artikel von Duis et al., (2021) verwiesen.	Für Daten wurde auf einen Artikel von Duis et al., (2021) verwiesen.	Umgang wird durch Good Manufacturing Practices (GMP) Leitlinien geregelt ¹⁴ .

Tabelle 12: Antworten in dem Experteninterview Verband 2

Verbindung	Menge pro Jahr [t/a]	Import und Export [t/a]	Verwendung und Anwendungskonzentration	Molmasse [g/mol] und Ladungsdichte [meq./g]	Ökotoxizität	Abbaubarkeit und Bioakkumulation	Umgang mit Verschüttungen und Produktionsresten
PQ-6, PQ-7, PQ-10, seltener PQ-11 und PQ-16	Keine Angaben möglich	Keine Angaben möglich	Kosmetik, Textil- und Abwasserbehandlung. 10-30%, bei hochkonzentrierten Anwendungen bis 55%, im Textilbereich sind 1-2% gängig.	>10.000 g/mol, da Haftung an Oberflächen/Partikeln von Ladung und Molmasse abhängt.	Es wurde auf Mitgliedsunternehmen verwiesen.	Es wurde auf Mitgliedsunternehmen verwiesen.	Der Abfall wird gewöhnlich gesammelt und kontrolliert entsorgt

¹⁴ Die GMP Richtlinien für die Herstellung von Kosmetika werden in der DS/EN ISO 22716 Norm beschrieben

A.2 Gesammelte Informationen aus der Internet- und Literaturrecherche

Siehe separate Excel-Datei „Übersicht PQ-Verbindungen“

A.3 Fragebogen

1. Können Sie uns für den Fall von Rückfragen bitte Ihre Kontaktdaten nennen (freiwillige Angaben)?

Tabelle 13: Erste Frage des Fragebogens bezüglich der persönlichen Daten

Kategorie	Antwort
Name Institution:	
Name Ansprechpartner/in:	
Abteilung:	
E-Mail-Adresse:	
Telefonnummer:	

2. Da dieser Fragebogen verschiedene Tätigkeitsfelder umfasst, bitten wir Sie an dieser Stelle anzugeben, in welchem Bereich Sie tätig sind.
Bitte achten Sie die genaue Angabe Ihres Tätigkeitsfeldes, da je nach Tätigkeitsfeld verschiedene Fragen abgefragt werden, die Auswahl mehrerer Tätigkeitsfelder ist möglich.
 - ▶ Anwendung von PQ-Verbindungen,
 - ▶ Herstellung von PQ-Verbindungen,
 - ▶ Verband,
 - ▶ Andere.
3. Welche PQ-Verbindungen stellen Sie in welcher durchschnittlichen Jahresmenge her (in Tonnen/Jahresdurchschnitt)?

Tabelle 14: Dritte Frage des Fragebogens bezüglich der hergestellten PQ-Verbindungen

PQ-Verbindung	Menge (Tonnen)

4. Im- oder exportieren sie PQ-Verbindungen? Wenn ja, welche und wie viele Tonnen im Jahresdurchschnitt?

Tabelle 15: Vierte Frage des Fragebogens bezüglich der im- und exportierten PQ-Mengen

PQ-Verbindung	Import/Export	Mengen in Tonnen (Jahresdurchschnitt)

5. Welche PQ-Verbindungen werden in welchen Produkten für welchen Zweck in welcher Konzentration (Gewichts %) und in welcher durchschnittlichen Jahresgesamtmenge (Tonnen/Jahr/Produkt) verwendet (gerne auch Mengenbereiche angeben z.B. 1-5 Tonnen)? Beispiel: Produkt: PQ-6 in Shampoo, Zweck: Um Haare zu beschichten und Volumen zu geben, Konzentration: 1%, Gesamtmenge: 2.000.000 Einheiten Shampoo pro Jahr mit einem Gewicht von 250g -> 500.000kg Produkt -> 5.000kg PQ-6 - Jahresgesamtmenge (Tonnen/Jahr/Produkt).

Tabelle 16: Fünfte Frage des Fragebogens bezüglich der Einsatzgebiete und-konzentrationen

PQ-Verbindung	Produkt	Zweck	Konzentration (Gewichts%)	Jahresmenge (Tonnen/Jahr/Produkt)

6. Können Sie uns (zu den von Ihnen hergestellten/eingesetzten PQ-Verbindungen) Molmasse (g/mol) und Ladungsdichte (in meq/g, falls eine andere Einheit vorliegt, diese bitte unbedingt mit angeben) und falls relevant das Molmassenverhältnis (Monomere gerne abkürzen) nennen?

Tabelle 17: Sechste Frage des Fragebogens bezüglich der Molmassen und Ladungsdichten der verwendeten PQ-Verbindungen

PQ-Verbindung	Molmasse/ Molmassenbereich (g/mol)	Ladungsdichte (meq/g)	Molmassenverhältnis	Produkt (Falls Anwendung bekannt)

7. Verfügen sie über aquatische Ökotoxizitätsdaten (am besten in mg/L) für (die von Ihnen hergestellten/eingesetzten) PQ-Verbindungen (z.B. x mg/L chronisch/akut; zu Alge, Fisch, Krustentier, Bakterium etc)? Falls ja, über welche Daten für welche PQ-Verbindung verfügen Sie (hier bitte unbedingt auch Molmasse/Molmassenbereich und Ladungsdichte mit angeben, soweit möglich)? Können Sie auch eine Quelle angeben?

Tabelle 18: Siebte Frage des Fragebogens bezüglich der Ökotoxizitäten von PQ-Verbindungen

PQ-Verbindung	Molmasse/ Molmassenbereich (g/mol)	Ladungsdichte (meq/g)	Ökotoxizitätsdaten (mg/L)	Quelle (falls bekannt)

- Sehen sie bei der Ökotoxizität einen Zusammenhang zwischen Ladungsdichte/Molmasse und der Ökotoxizität? Wenn ja, welchen?
- Haben sie Daten zur Abbaubarkeit und Bioakkumulation zu den von Ihnen hergestellten/eingesetzten PQ-Verbindungen, ggf mit Quelle?

Tabelle 19: Neunte Frage des Fragebogens bezüglich der Abbaubarkeit und Bioakkumulation von PQ-Verbindungen

PQ-Verbindung	Abbaubarkeit	Bioakkumulation	Quelle

- Verwenden Sie H- und P-Sätze für die von Ihnen hergestellten/verwendeten PQ-verbindungen? Falls ja, können Sie diese in die Tabelle eintragen oder uns die entsprechenden SDS schicken?

Tabelle 20: Zehnte Frage des Fragebogens bezüglich der H- und P-Sätze von PQ-Verbindungen

PQ-Verbindung	H-Sätze	P-Sätze

- Können Sie schätzen, wie hoch die Emissionen an PQ-Verbindung aus der Herstellung der PQ-Verbindung (kg/t PQ-Verbindung), aus der Herstellung der Produkte (kg/t) und aus der Anwendungsphase (kg/t) sind?

Tabelle 21: Elfte Frage des Fragebogens bezüglich der Emissionen aus der Herstellung und Anwendung von PQ-Verbindungen

PQ-Verbindung	Emission Herstellung PQ-Verbindung (kg/t)	Emission Herstellung Produkt (kg/t)	Emission Anwendungsphase Produkt (kg/t)

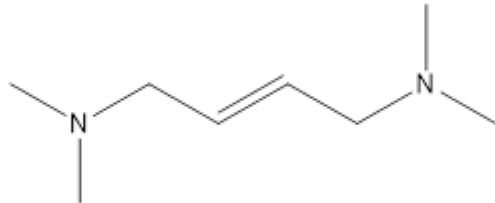
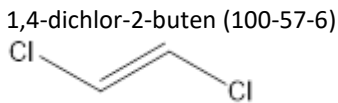
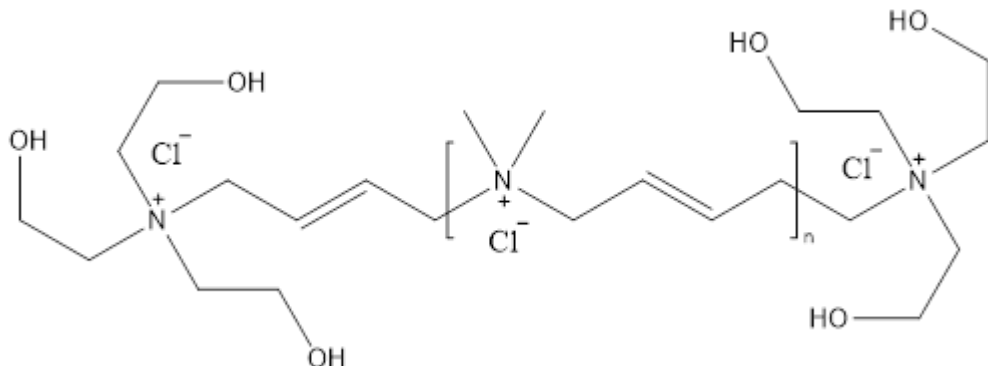
12. Haben sie Informationen zu dem Verhalten von PQ-Verbindungen in Abwasserbehandlungsanlagen (wird entfernt, sammelt sich im Klärschlamm/flüssigen Phase an)?
13. Unterfragen:
 - a) Wie wird mit Produktionsresten von PQ-Verbindungen umgegangen?
 - b) Wie wird mit Verschüttungen/Verlusten von PQ-Verbindungen umgegangen?
14. Haben Sie weitere Informationen/Kenntnisse zu PQ-Verbindungen?
15. Sind Sie damit einverstanden, dass wir Sie für eventuelle Rückfragen kontaktieren?
16. Bitte nennen Sie uns Ihre Kontaktdaten, falls nicht bereits oben geschehen.

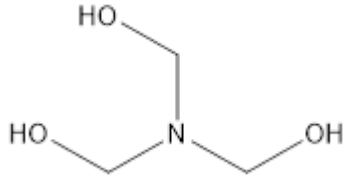
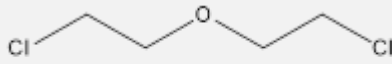
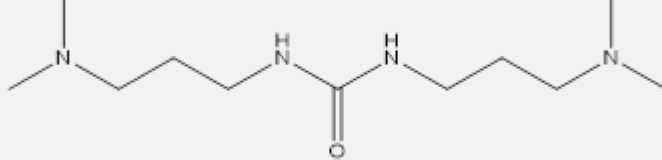
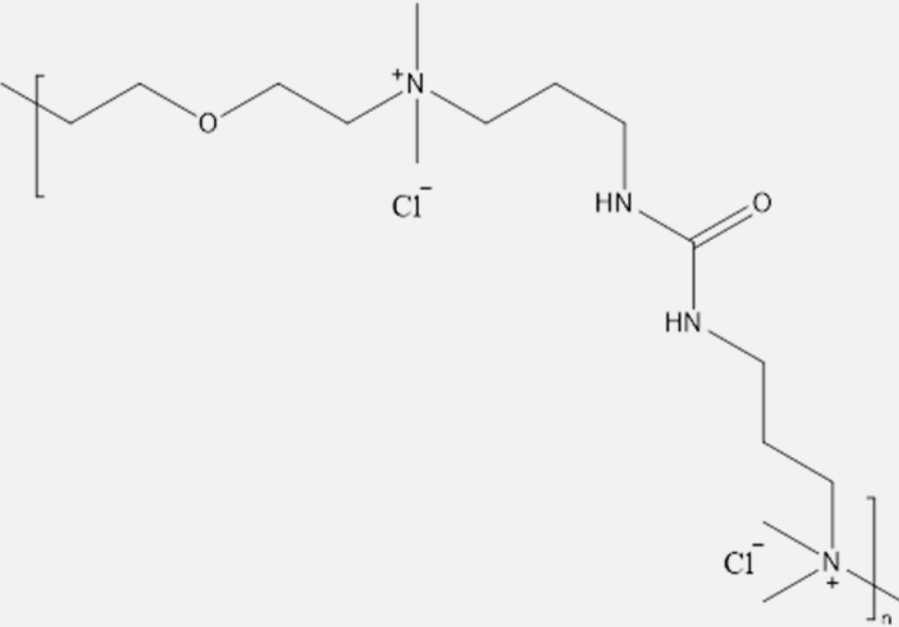
A.4 Strukturformeln PQ-Verbindungen

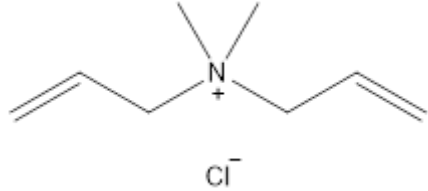
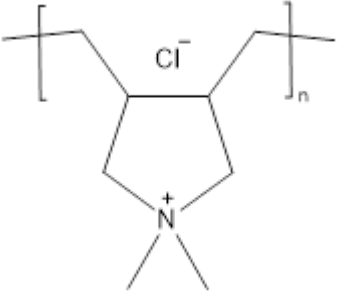
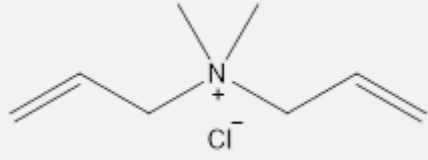
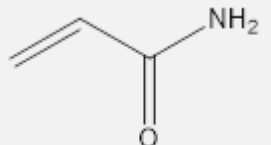
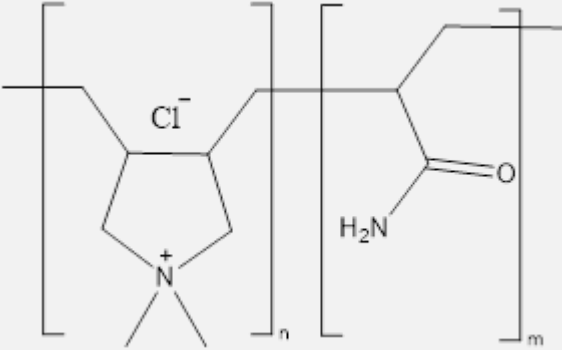
Die folgende Tabelle zeigt die Monomere und Polymerstruktur der PQ-Verbindungen aus Tabelle 7.

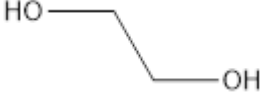
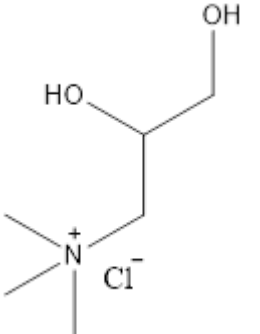
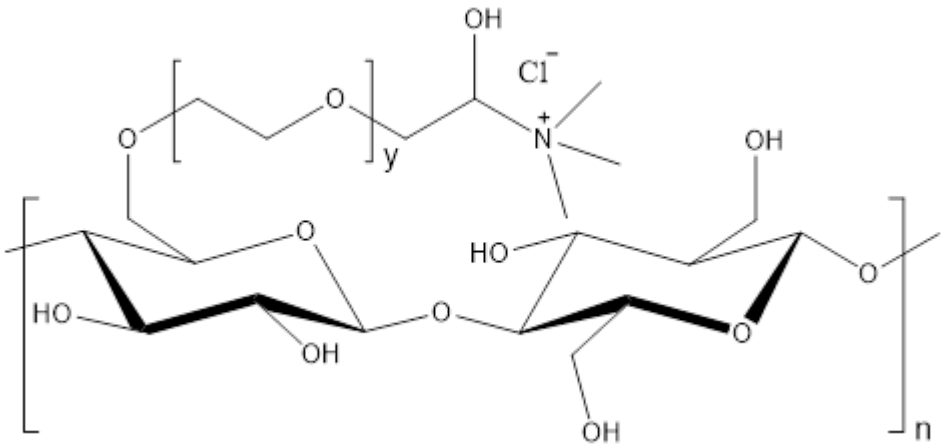
Manche der PQ-Verbindungen weisen mehrere CAS-Nummern auf (beispielsweise PQ-1 und PQ-10 dieser Tabelle). Mehrere CAS-Nummern für eine Verbindung können chemische Gründe sowie Ursachen im Registrierungsprozess der Verbindung haben. Chemische bzw. molekulare Gründe wie unterschiedliche Isomerie der Moleküle oder Isotope in diesem, die sonst zu mehreren Nummern führen, sind bei den PQ-Verbindungen nicht Ursache der unterschiedlichen Nummern. Vielmehr können an unterschiedlichen Stellen entwickelte Verbindungen zu mehreren Einträgen beim Registrieren dieser führen. Besonders bei der Cellulose basierten Verbindung PQ-10 ist dies zu sehen. Die dieser zugrunde liegende Cellulose kann mittels verschiedener Syntheserouten mit der Ammoniumgruppe versehen werden (die in der mit ‚y‘ indizierten Klammer stehende Polymerkette könnte beispielsweise durch eine Ringöffnung von Ethylenoxid anstelle der hier aufgeführten Kondensation von Ethylenglycol synthetisiert werden, weiter kann, wie aufgeführt, direkt eine Ammoniumgruppe eingeführt werden, oder aber zunächst eine Aminogruppe, die nachträglich quaternisiert wird). Durch Variation des Funktionalisierungsgrad variieren die Eigenschaften des PQ-10 zudem und es wurde mehrfach registriert.

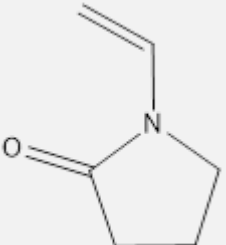
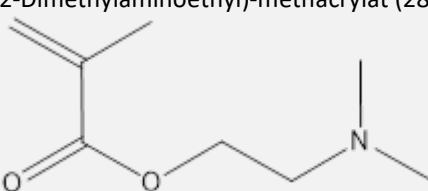
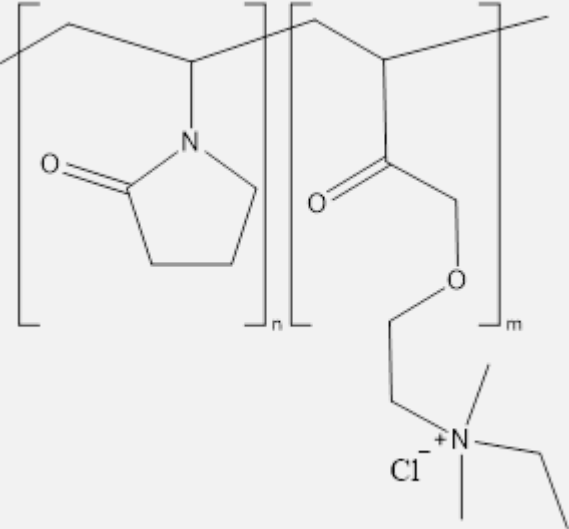
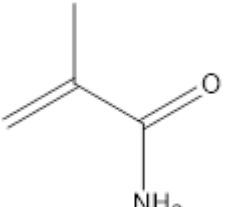
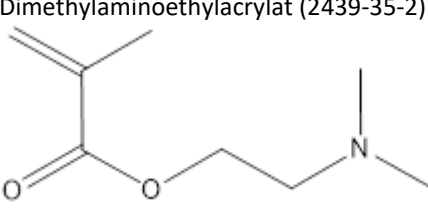
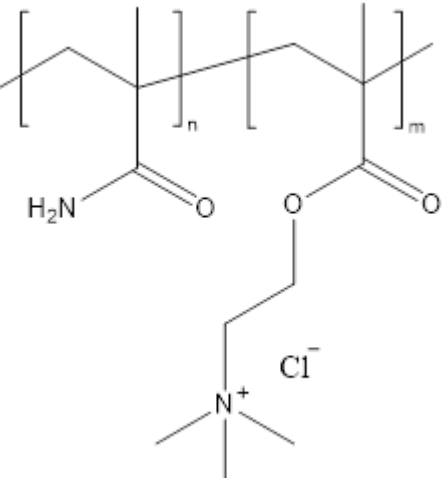
Tabelle 22: Monomere und Strukturformeln der PQ-Verbindungen aus Tabelle 7


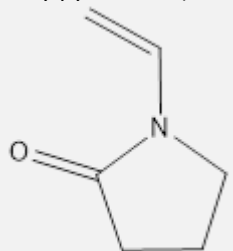
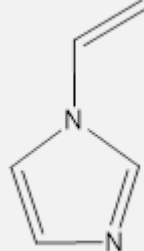
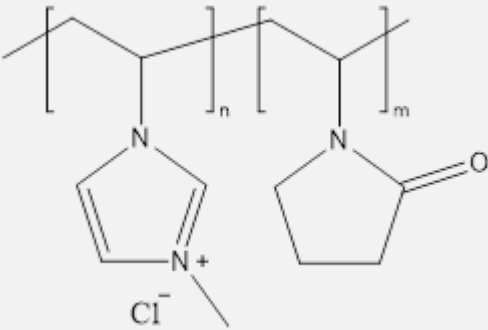
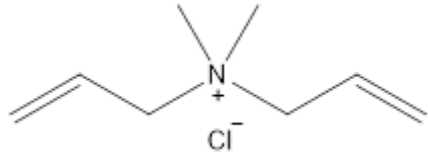
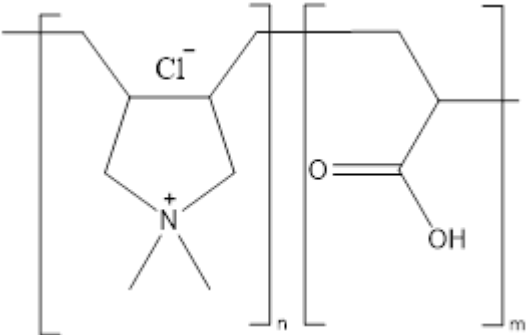
Verbindung (CAS)	Monomer(e) (CAS)	Polymer
PQ-1 (75345-27-6 / 68518-54-7)	<p>1,4-Bis(dimethylamino)-2-buten (4559-79-9)</p>  <p>1,4-dichlor-2-buten (100-57-6)</p> 	

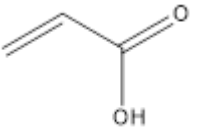
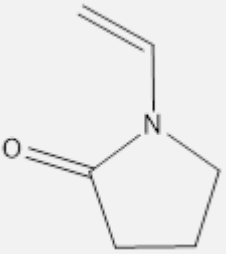
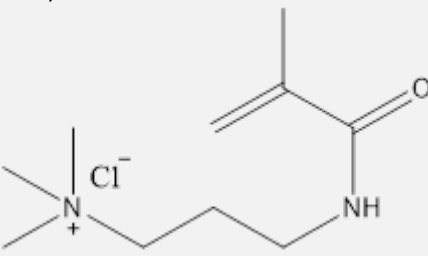
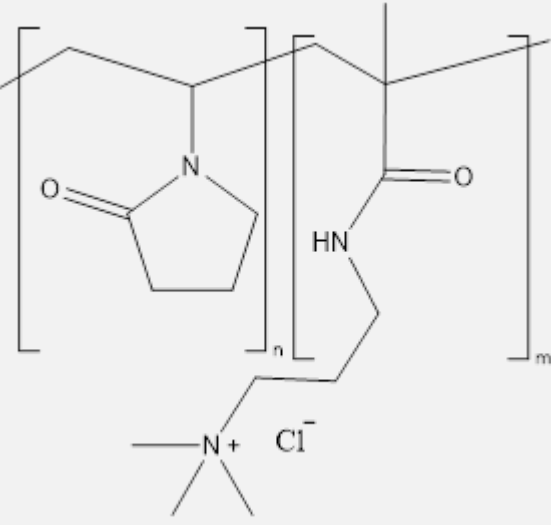
Verbindung (CAS)	Monomer(e) (CAS)	Polymer
	Triethanolamin (102-71-6) 	
PQ-2 (63451-27-4 / 68555-36-2)	Dichlorethylether (111-44-4)  1,3-Bis[3-(dimethylamino)propyl]harnstoff (52338-87-1) 	

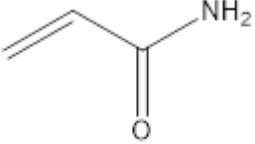
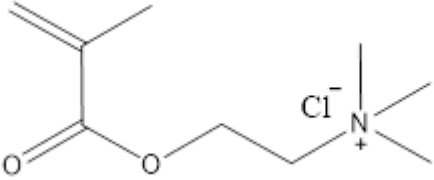
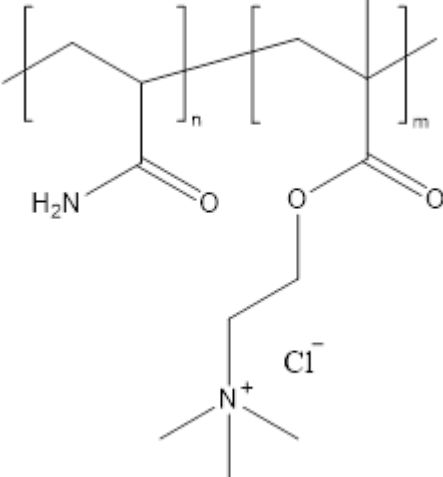
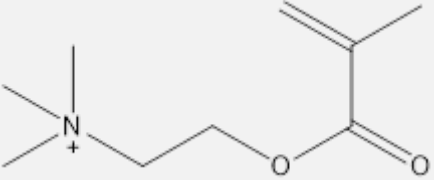
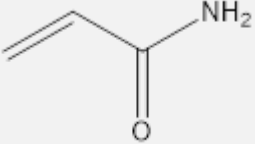
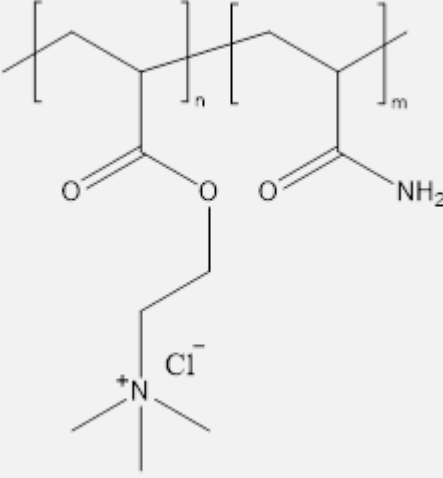
Verbindung (CAS)	Monomer(e) (CAS)	Polymer
PQ-6 (26062-79-3)	Diallyldimethylammonium chlorid (7398-69-8) 	
PQ-7 (26590-05-6)	Diallyldimethylammonium chlorid (7398-69-8)  Acrylamid (79-06-1) 	

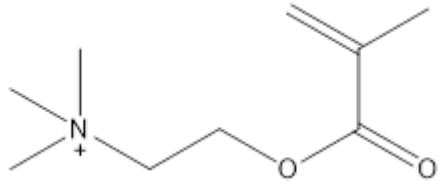
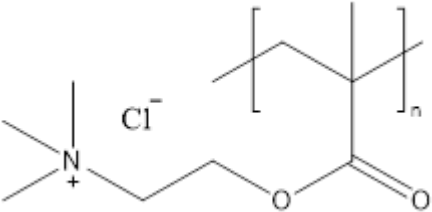
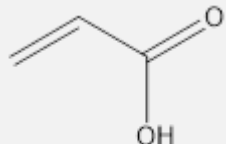
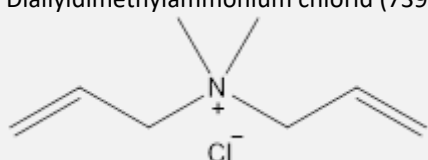
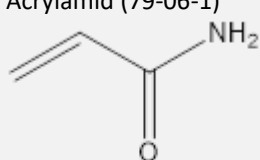
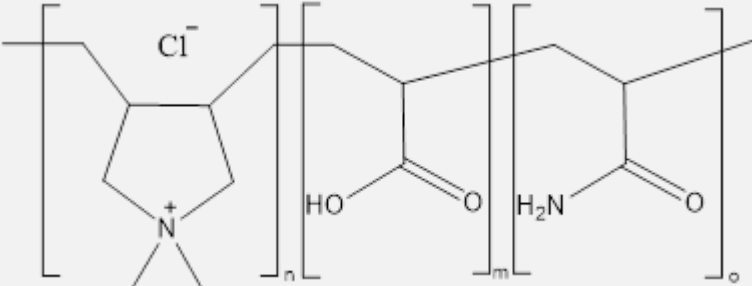
Verbindung (CAS)	Monomer(e) (CAS)	Polymer
PQ-10 (81859-24-7 / 53568-66-4 / 54351-50-7 / 55353-19-0 / 68610-92-4 / 81859-24-7)	<p>Ethylenglycol (107-21-1)</p>  <p>2,3-Dihydroxy-N,N,N-trimethylpropan-1-aminium Chlorid (34004-36-9)</p> 	

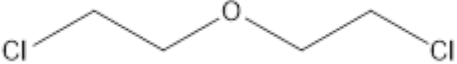
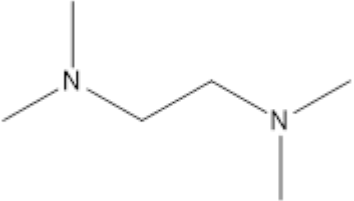
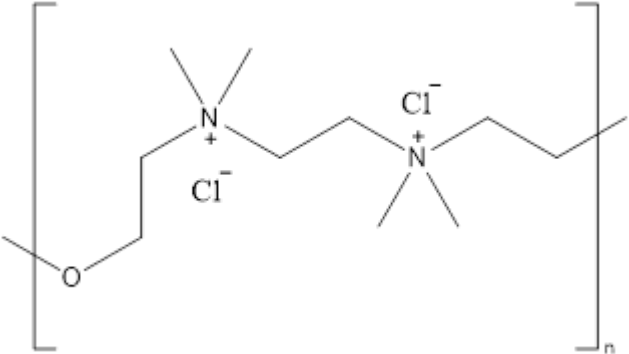
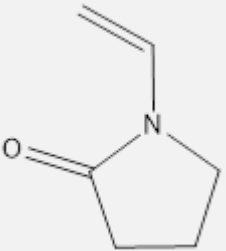
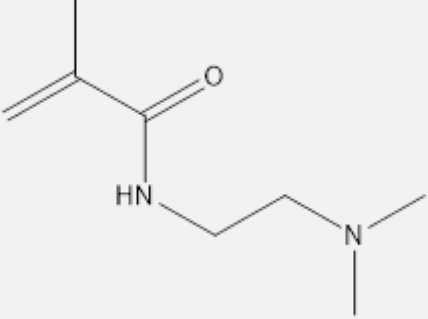
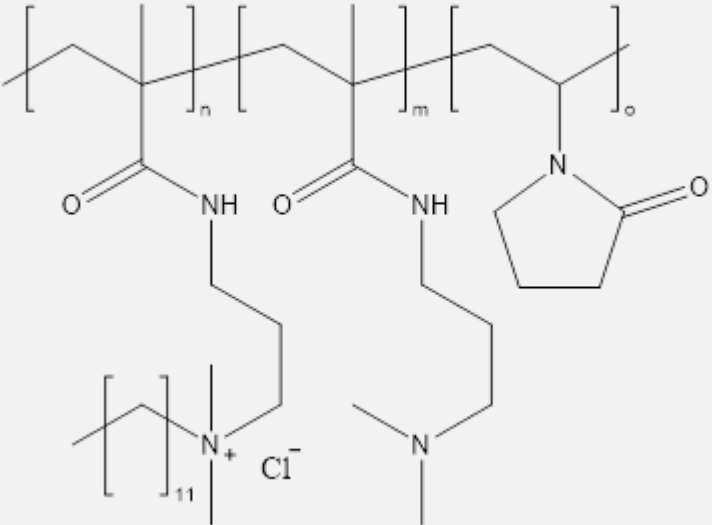
Verbindung (CAS)	Monomer(e) (CAS)	Polymer
PQ-11 (53633-54-8/7732-18-5)	Vinylpyrrolidon (88-12-0)  2-Dimethylaminoethyl-methacrylat (2867-47-2) 	
PQ-15 (67504-24-9)	Methacrylamid (79-39-0)  Dimethylaminoethylacrylat (2439-35-2) 	

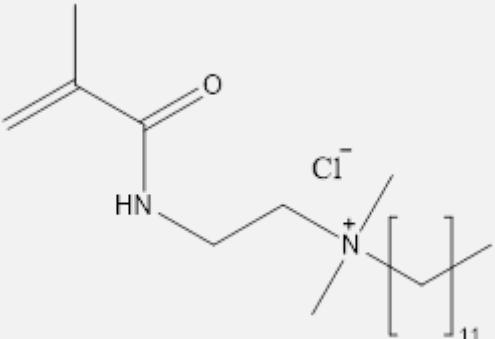
Verbindung (CAS)	Monomer(e) (CAS)	Polymer
	Methylchlorid (74-87-3) 	
PQ-16 (95144-24-4)	Vinylpyrrolidon (88-12-0)  1-Vinylimidazol (1072-63-5) 	
PQ-22 (53694-17-0)	Diallyldimethylammonium chlorid (7398-69-8) 	

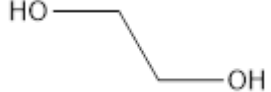
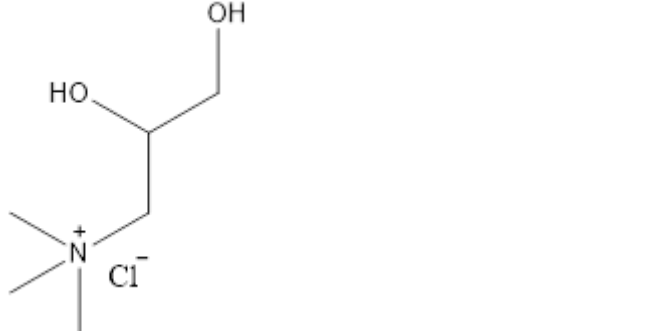
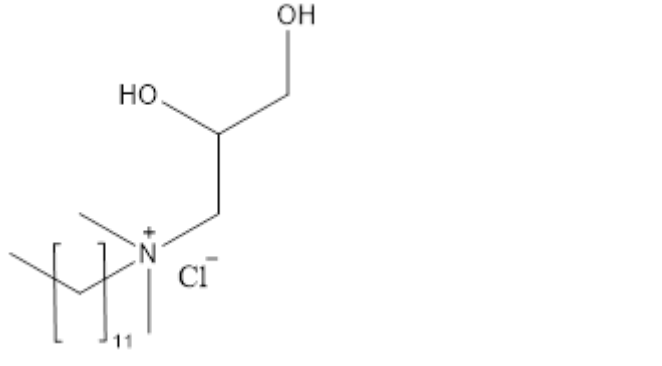
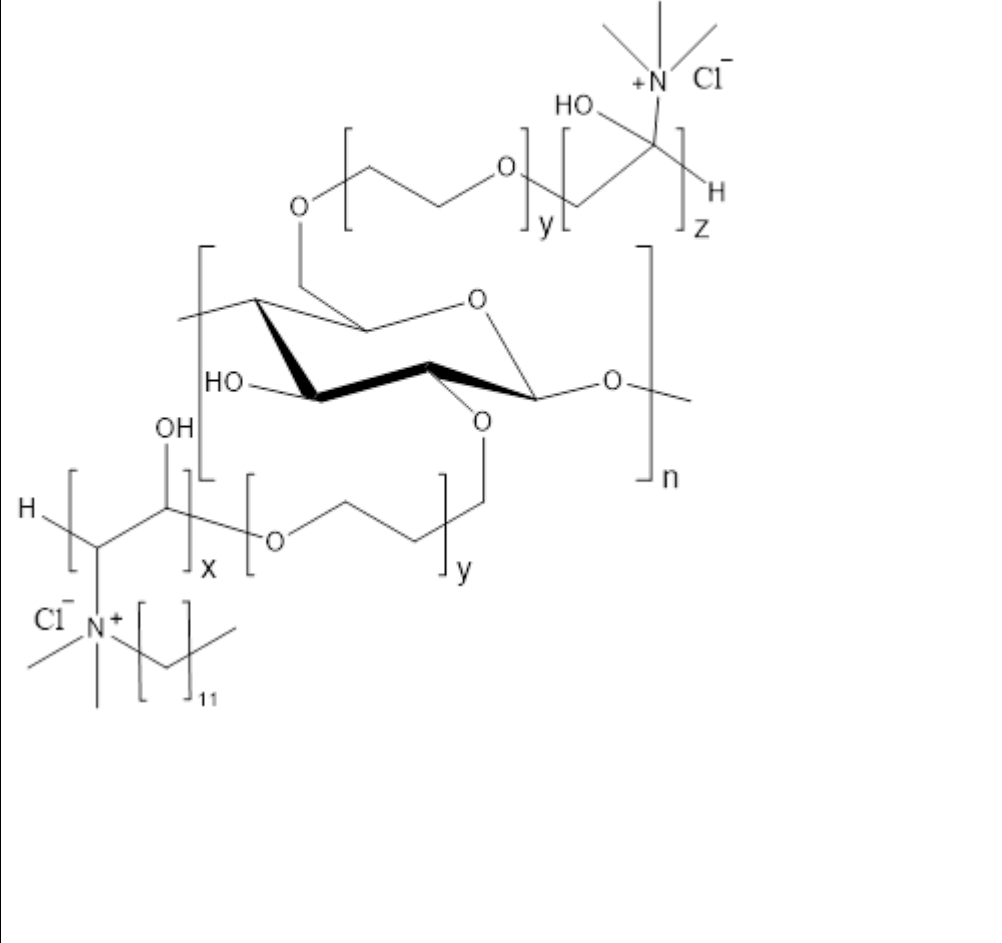
Verbindung (CAS)	Monomer(e) (CAS)	Polymer
	<p>Acrylsäure (79-10-7)</p> 	
<p>PQ-28 (131954-48-8)</p>	<p>Vinylpyrrolidon (88-12-0)</p>  <p>Methacrylamidopropyl trimethyl ammonium chlorid (51410-72-1)</p> 	

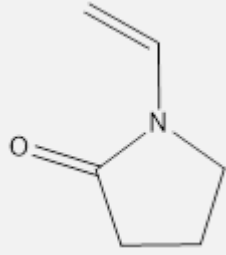
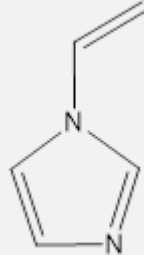
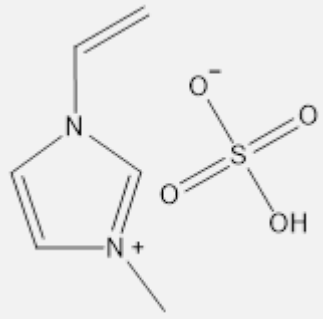
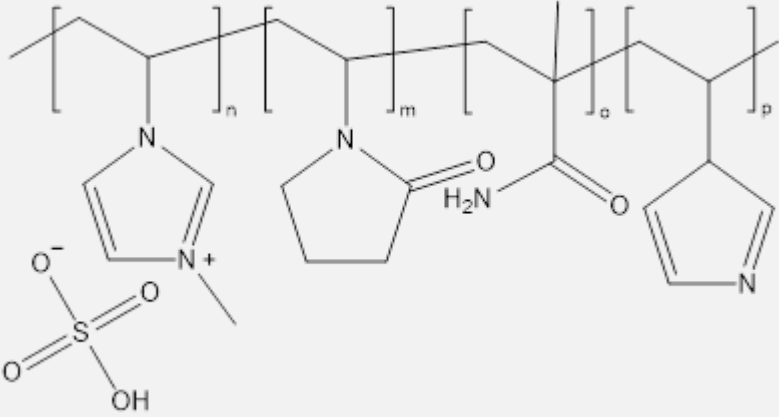
Verbindung (CAS)	Monomer(e) (CAS)	Polymer
PQ-32 (35429-19-7)	<p data-bbox="353 304 577 331">Acrylamid (79-06-1)</p>  <p data-bbox="353 491 1025 518">2-Methacryloxyethyltrimethylammonium chlorid (5039-78-1)</p> 	
PQ-33 (69418-26-4)	<p data-bbox="353 820 1025 847">2-Methacryloxyethyltrimethylammonium chlorid (5039-78-1)</p>  <p data-bbox="353 1043 577 1070">Acrylamid (79-06-1)</p> 	

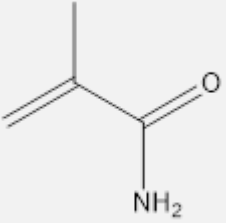
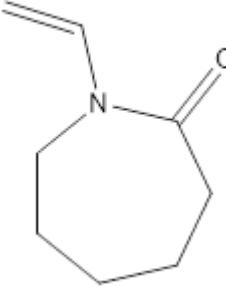
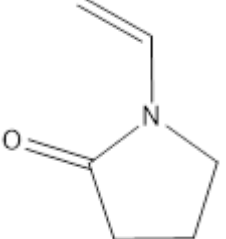
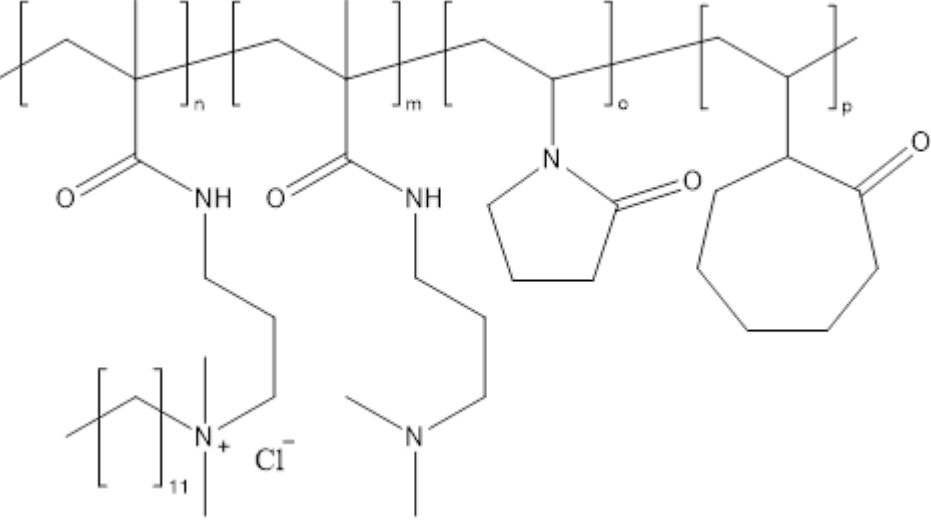
Verbindung (CAS)	Monomer(e) (CAS)	Polymer
PQ-37 (26161-33-1)	2-Methacryloxyethyltrimethylammonium chlorid (5039-78-1) 	
PQ-39 (25136-75-8)	Acrylsäure (79-10-7)  Diallyldimethylammonium chlorid (7398-69-8)  Acrylamid (79-06-1) 	

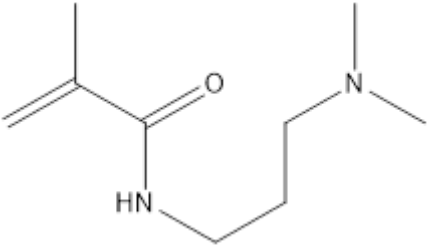
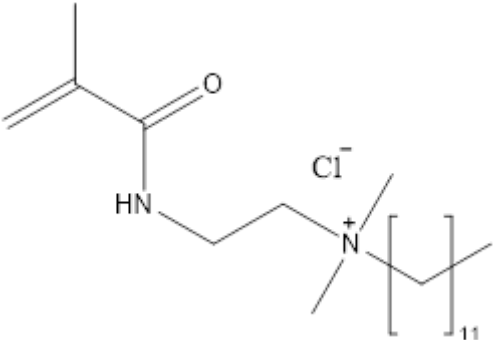
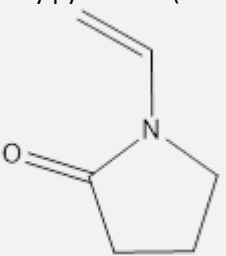
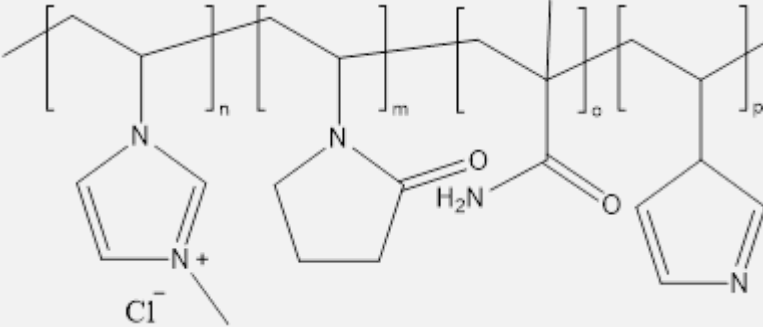
Verbindung (CAS)	Monomer(e) (CAS)	Polymer
PQ-42 (31512-74-0)	<p>Bis(-2-chlorethyl)ether (111-44-4)</p>  <p>Tetramethylethyldiamin (110-18-9)</p> 	
PQ-55 (306769-73-3)	<p>Vinylpyrrolidon (88-12-0)</p>  <p>N,N-Dimethylaminopropyl acrylamid (5205-93-6)</p> 	

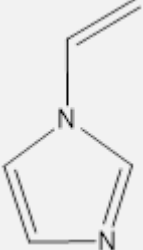
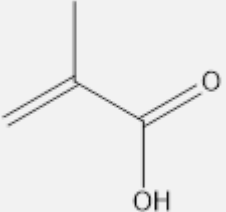
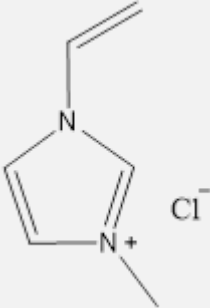
Verbindung (CAS)	Monomer(e) (CAS)	Polymer
	<p>3-Methacryloylamino)propyl-lauryldimethylammonium chlorid (126758-30-3)</p> 	

Verbindung (CAS)	Monomer(e) (CAS)	Polymer
PQ-67 (68610-92-4)	<p data-bbox="353 300 622 331">Ethylenglycol (107-21-1)</p>  <p data-bbox="353 437 1012 501">2,3-Dihydroxypropyl)trimethylammoniumchlorid (34004-36-9)</p>  <p data-bbox="353 845 945 877">Propylenglycol Lauryldimonium Chlorid (103947-09-7)</p> 	

Verbindung (CAS)	Monomer(e) (CAS)	Polymer
PQ68 (827346-45-2)	<p data-bbox="353 300 629 331">Vinylpyrrolidon (88-12-0)</p>  <p data-bbox="353 592 658 624">1-Vinylimidazol (1072-63-5)</p>  <p data-bbox="353 890 1016 922">3-Methyl-1-vinyl-1H-imidazolium-methyl-sulfat (26591-72-0)</p> 	

Verbindung (CAS)	Monomer(e) (CAS)	Polymer
	<p>Methacrylamid (79-39-0)</p> 	
<p>PQ 69 (748809-45-2)</p>	<p>1-Vinylhexahydro-2H-azepin-2-on (2235-00-9)</p>  <p>Vinylpyrrolidon (88-12-0)</p> 	

Verbindung (CAS)	Monomer(e) (CAS)	Polymer
	<p>N,N-Dimethylaminopropyl methacrylamid (5205-93-6)</p>  <p>3-(Methacryloylamino)propyl lauryldimethylammonium chlorid (126758-30-3)</p> 	
<p>PQ 86 (935522-29-5)</p>	<p>Vinylpyrrolidon (88-12-0)</p> 	

Verbindung (CAS)	Monomer(e) (CAS)	Polymer
	<p>1-Vinylimidazol (1072-63-5)</p>  <p>Methacrylsäure (79-41-4)</p>  <p>3-Methyl-1-vinyl-1H-imidazoliumchlorid (13474-25-4)</p> 	

Quelle: Alle Strukturformeln eigene Darstellung, KIT