

Kurzmitteilungen

Zur Frage der Belastung der Allgemeinbevölkerung durch Pyrethroide

¹Jochen Hardt, ²Ursel Heudorf, ¹Jürgen Angerer

¹Institut für Arbeits-, Sozial- und Umweltmedizin der Universität Erlangen-Nürnberg, Schillerstraße 25, D-91054 Erlangen

²Gesundheitsamt der Stadt Frankfurt am Main, Abt. Umweltmedizin und Hygiene, Braubachstr. 18 – 22, D-60311 Frankfurt

Korrespondenzautor: Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Angerer

1 Einführung

Pyrethroide werden in großem Maßstab nicht nur in der Landwirtschaft, sondern auch im sogenannten Indoorbereich, also in privaten Haushalten eingesetzt. Besonders in dem letztgenannten Zusammenhang wird die Bedeutung dieser Insektizide für die menschliche Gesundheit in der Öffentlichkeit sehr kontrovers diskutiert. Dabei kommt der Höhe der gewissermaßen unvermeidbaren Hintergrundbelastung der Allgemeinbevölkerung durch diese Stoffe große Bedeutung zu. Die Belastung durch Pyrethroide kann anhand der Konzentrationen der im Harn ausgeschiedenen Metabolite abgeschätzt werden (ANGERER UND RITTER, 1997). Die in Deutschland aktuell zugelassenen Pyrethroide, wie zum Beispiel Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin und Permethrin, werden zu den Metaboliten cis- und trans-3-(2,2-Dichlorvinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropan-1-carbonsäure (Cl₂CA), cis-3-(2,2-Dibromvinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropan-1-carbonsäure (Br₂CA), 3-Phenoxybenzoesäure (3-PBA) sowie 4-Fluor-3-phenoxybenzoesäure (F-PBA) verstoffwechselt.

Die Beurteilung der gemessenen Konzentrationen im Harn erfolgt anhand sogenannter Referenzwerte, die die innere Belastung der Allgemeinbevölkerung durch die entsprechende Substanz beschreiben (Kommission Human-Biomonitoring 1996). BUTTE et al. (1998) haben kürzlich anhand einer größeren Studie in Schleswig-Holstein für die Ausscheidung von cis- und trans-Cl₂CA einen Referenzwert von zusammen 0,7 µg/l Harn abgeleitet.

2 Untersuchungen innerhalb einer umweltmedizinischen Studie

Im Rahmen einer sehr umfangreichen umweltmedizinischen Studie, die sich in erster Linie mit der Frage der PAH-Belastung in Wohnräumen befaßt, haben wir auch die Ausscheidung an Pyrethroidmetaboliten gemessen. Untersucht wurden u. a. Spontanurinproben von Personen mit einem Lebensalter über 20 Jahren, die keinen beruflichen Umgang mit Pyrethroiden hatten. Die Personen gaben an, keine Pestizide innerhalb der letzten zwei Jahre in ihrer Wohnung einge-

setzt zu haben. Die Auswertung von 102 Proben mit einem Kreatiningehalt zwischen 0,3 und 2,5 g/l ergab Werte für das 95.-Perzentil von 0,8 µg/l cis-Cl₂CA und 2,0 µg/l trans-Cl₂CA. 19 % der Proben enthielten cis-Cl₂CA oberhalb der Nachweisgrenze von 0,2 µg/l, trans-Cl₂CA war in 52 % der Urine nachweisbar. Die Maximalwerte betragen 3,9 µg/l cis- bzw. 17,8 µg/l trans-Cl₂CA. Obwohl die Proben anlaßbezogen gewonnen wurden und diese Studie derzeit noch nicht abgeschlossen ist, gibt sie Anlaß zu der Vermutung, daß die Pyrethroidbelastung der Allgemeinbevölkerung höher liegt, als es durch den vorgeschlagenen Referenzwert von 0,7 µg/l zum Ausdruck kommt.

3 Kollektiv und Methode

Dies war für uns der Anlaß, eine kleine Gruppe von Personen (25 Frauen und 20 Männer) zu untersuchen, von denen weder ein beruflicher noch ein privater Umgang mit Pyrethroiden bekannt ist. Es handelt sich dabei um Personen, die in Franken ansässig und zwischen 17 und 61 Jahren (Median: 34 Jahre) alt sind. Es wurden 24-h-Sammelurinproben mit einem Kreatiningehalt zwischen 0,4 und 2,8 g/l (Median: 0,9 g/l) untersucht. Die Proben waren im Januar 1998 gesammelt worden.

Die Analyse der Urinproben erfolgte wie von ANGERER UND RITTER (1997) beschrieben. 10 ml Urin werden sauer hydrolysiert und einer Festphasenextraktion unterworfen. Nach Elution werden die Analyten mit konz. Schwefelsäure/Methanol derivatisiert, in Hexan extrahiert und mittels GC/MS-Kopplung quantifiziert. Dieses Verfahren ist mittlerweile von der Arbeitsgruppe "Analytische Chemie" der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe hinsichtlich seiner analytischen Zuverlässigkeit und Nachvollziehbarkeit geprüft und verabschiedet worden.

In Abänderung der ursprünglichen Methode wurde die Trennung auf einer polareren Kapillarsäule (HP 35, 60 m, 0,25 mm I. D., 0,25 µm Filmdicke) durchgeführt und ein massenselektiver Detektor des Typs HP 5972 (Hewlett Packard) eingesetzt. So konnte eine Empfindlichkeitssteigerung für die Bestimmung der Cl₂CA, Br₂CA und F-PBA erreicht werden.

Tabelle 1: Pyrethroidmetabolite im Urin (n = 45, NWG : Nachweisgrenze)

		cis-Cl ₂ CA	trans-Cl ₂ CA	Br ₂ CA	F-PBA
NWG	[µg/l]	0,2	0,2	0,1	0,2
n > NWG		4	40	4	0
max. Wert	[µg/l]	1,6	3,8	0,5	< NWG
Median	[µg/l]	< NWG	0,4	< NWG	< NWG
95. %	[µg/l]	0,6	0,9	0,1	< NWG

Die erzielten Nachweisgrenzen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Da die 3-PBA wegen des analytischen Störuntergrundes nicht empfindlicher als 0,5 µg/l nachgewiesen werden konnte, wurde dieser Parameter bei der vorliegenden Untersuchung nicht berücksichtigt.

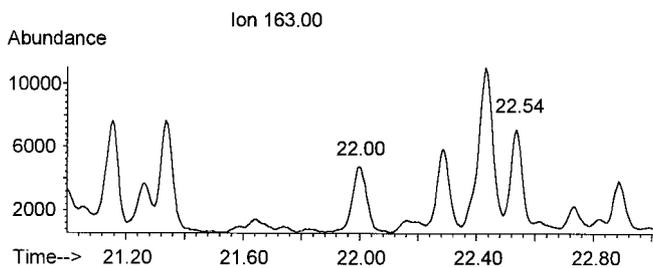
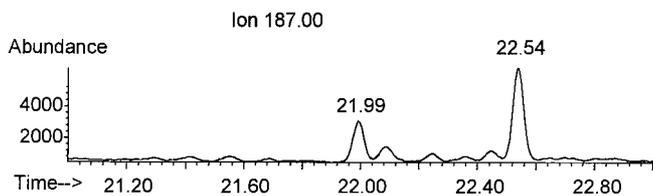
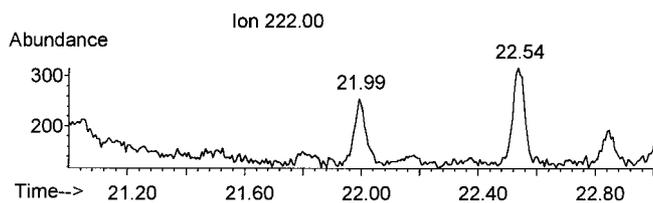


Abb. 1: Ionenchromatogramme einer aufgearbeiteten Urinprobe (0,4 µg/l cis-Cl₂CA bei 22,0 min und 0,9 µg/l trans-Cl₂CA bei 22,5 min)

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Bemerkenswert ist, daß die trans-Cl₂CA in höheren Konzentrationen auftritt als das cis-Isomere. Dies wurde auch von HOPPE (1995) berichtet. Das 95. Perzentil für die trans-Cl₂CA mit 0,9 µg/l liegt bereits höher als der von BUTTE et al. (1998) vorgeschlagene Referenzwert von 0,7 µg/l, der sich auf die Summe von cis und trans-Cl₂CA bezieht. Dies kann auf eine

unterschiedliche Expositionssituation zurückzuführen sein. Die über belastete Lebensmittel aufgenommenen Pyrethroidrückstände sind möglicherweise jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen. BUTTE et al. (1998) machen zum genauen Zeitpunkt der Probenahme in ihrer Studie jedoch keine Angaben. Unsere geringe Kollektivgröße bedingt zwar eine erhebliche statistische Unsicherheit, die bereits erwähnte Zwischenauswertung unserer umweltmedizinischen Studie weist jedoch ebenfalls darauf hin, daß die Pyrethroidbelastung der Allgemeinbevölkerung höher ist als bisher angenommen.

In allen bisherigen umweltmedizinischen Studien liegt der Großteil der Meßwerte im Bereich der Nachweisgrenze. Dies führt unbestreitbar zu einer erheblichen analytischen Unsicherheit. Wir können jedoch ausschließen, daß das von uns eingesetzte Analysenverfahren im Konzentrationsbereich des 95.-Perzentils systematisch zu hohe Werte liefert, da über die simultane Messung dreier charakteristischer Ionenspuren eine zweifelsfreie Identifizierung und Quantifizierung der Analyten möglich ist (→ Abb. 1). Unsere Untersuchungsergebnisse lassen den Schluß zu, daß die Belastungssituation der Allgemeinbevölkerung durch Pyrethroide derzeit noch nicht abschließend bewertet werden kann.

5 Literatur

ANGERER J., RITTER A. (1997): Determination of metabolites of pyrethroids in human urine using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. B* 695, 217-226

BUTTE W., WALKER G., HEINZOW B. (1998): Referenzwerte der Konzentration von Permethrin-Metaboliten Cl₂CA [3-(2,2-Dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure] und 3-PBA [3-Phenoxybenzoesäure] im Urin. *Umweltmed. Forsch. Prax.* 3, 21-26

HOPPE H. W. (1995): Pyrethroid metabolites as biological markers of exposure. 4th European Meeting on Mass Spectrometry in Occupational and Environmental Health, 21. – 23.06.95, Erlangen

Kommission "Human-Biomonitoring" des Umweltbundesamtes (1996): Konzept der Referenz- und Human-Biomonitoring-Werte (HBM) in der Umweltmedizin. *Bundesgesundhbl.* 39, 221-224

Eingegangen am: 24.11.1998
Akzeptiert am: 1.2.1999