

WaBoLu Hefte

INSTITUT FÜR
WASSER-,
BODEN- UND
LUFTHYGIENE
DES BUNDES-
GESUNDHEITS-
AMTES

Pyrethroide im Hausstaub

— Eine Übersicht —

R. Schwabe, K. Becker, T. Class, W. Eckrich,
G. Hoffmann, H.W. Hoppe, C. Krause,
A. Preiß, K. Riegner, K. Schäffer, C. Schulz,
P. Stolz, G. Walker

3 / 1994

R. Schwabe, K. Becker, T. Class, W. Eckrich, G. Hoffmann,
H.W. Hoppe, C. Krause, A. Preiß, K. Riegner, K. Schäffer,
C. Schulz, P. Stolz, G. Walker

unter Mitarbeit von

E. Berger-Preiß, W. Bernigau, K. Hoffmann, H.D. Köster,
K. Levsen, R. Pospischil, R. Sonneck, M. Seiwert

Pyrethroide im Hausstaub

— Eine Übersicht —

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Die diesem Heft zugrunde liegende Informationsveranstaltung wurde im Rahmen des vom Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit geförderten Forschungsvorhabens "Messung und Analyse von Umweltbelastungsfaktoren in der Bundesrepublik Deutschland" (F + E 116 06 057) durchgeführt.

WaBoLu-Hefte

R. Schwabe, K. Becker, T. Class, W. Eckrich, G. Hoffmann, H.W. Hoppe, C. Krause, A. Preiß, K. Riegner, K. Schäffer, C. Schulz, G. Walker
unter Mitarbeit von
E. Berger-Preiß, W. Bernigau, K. Hoffmann, H.D. Köster, K. Levsen,
R. Pospischil, R. Sonneck, M. Seiwert
Pyrethroide im Hausstaub
— Eine Übersicht —
Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Berlin 1994 (WaBoLu-Hefte 3/1994)
113 Seiten, 35 Abbildungen, 23 Tabellen

Druck: Bundesgesundheitsamt

ISSN 0175-4211 · ISBN 3-89254-207-4

Inhaltsverzeichnis	Seite
Zusammenfassung / Summary	1
1. Umwelt-Survey	
Umwelt-Survey - Hausstaub C. Schulz, W. Bernigau, K. Hoffmann, C. Krause, R. Schwabe, M. Seiwert	5
2. Anwendung der Pyrethroide	
Zur Verwendung von Pyrethroiden, der Rückstands- problematik und zur Abschätzung der Exposition über belasteten Hausstaub K. Schäffer	19
Anerkennung und Anwendung von Schädlingsbekämpfungsmitteln G. Hoffmann	30
3. Analytik der Pyrethroide und deren Vorkommen	
Umweltverhalten von Pyrethroiden T.J. Class	39
Analytische Bestimmung von Cyfluthrin in Raumluft und Staubsediment und biologische Prüfung der Raum- luft- und Oberflächenkonzentration nach praxis- gerechter Anwendung von Solfac [®] flüssig R. Pospischil, K. Riegner, R. Sonneck	54
Entwicklung von Bestimmungsmethoden für Pyrethroide im Hausstaub im Rahmen des Projekts "Bestimmung von pyrethroid-haltigen Schädlingsbekämpfungsmitteln (Entwesungsmitteln) in Innenräumen" E. Berger-Preiß, A. Preiß, K. Levsen	70
Pyrethroide im Staub aus Innenräumen nach Pyrethroidanwendung G. Walker	77
Analytik von Pyrethroiden in unterschiedlich belasteten Proben W. Eckrich	86
Analytik und Vorkommen von Pyrethroiden in Innenräumen - Stabilität von Pyrethroiden in 2-3 Jahre alten Staubproben - P. Stolz	93
4. Humanbiomonitoring	
Biomonitoring bei Pyrethroid-Exposition - Nachweis von Pyrethroid-Metaboliten im Harn H.W. Hoppe, H.D. Köster	103

Zusammenfassung

Pyrethroide werden nicht nur in der Landwirtschaft, sondern auch im häuslichen Bereich zur Schädlingsbekämpfung eingesetzt. Die daraus resultierende gesundheitliche Bedeutung ergibt sich einerseits aus den Kenntnissen über ihre toxikologische Wirkung (K. E. Appel und S. Gericke, 1993), andererseits daraus, daß der Mensch sich täglich viele Stunden in seinem Wohnbereich aufhält. Pyrethroide sind wegen ihrer Langlebigkeit hinsichtlich der gesundheitlichen Auswirkungen bedenklicher als die Verbindungen des natürlichen Pyrethrums.

Die Aufnahme der Pyrethroide erfolgt hauptsächlich durch Inhalation, über die Nahrung und über die Haut durch Kontakt mit Hausstaub oder anderen kontaminierten Materialien. Als Akutreaktionen können nicht nur bei unsachgemäßer Anwendung Symptome wie Hautbrennen und Juckreiz auftreten.

Zur Abschätzung der tatsächlichen Häufigkeit des Vorkommens von Pyrethroiden im häuslichen Bereich der Allgemeinbevölkerung fehlen gesicherte Daten. Daher wurde im Dezember 1993 am Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des BGA ein Fachgespräch zum Thema "Hausstaub-Pyrethroide" durchgeführt. Der Schwerpunkt dieses Fachgesprächs sollte die Ermittlung des wissenschaftlichen Bedarfs einer Bestimmung von Pyrethroiden in Hausstaubproben sein. Darüber hinaus sollten auch Themen wie die Analytik der Pyrethroide und die Verwendung von geeignetem Untersuchungsmaterial diskutiert werden. Die toxikologische Bewertung von Pyrethroiden war nicht Gegenstand dieser Veranstaltung.

Die im Rahmen des Fachgesprächs referierten Beiträge (für deren Inhalt allein die Autoren verantwortlich sind) geben einen Sachstandsbericht über die Anwendungsbereiche (G. Hoffmann; K. Schäffer), über die Analytik der Pyrethroide in Materialien wie Staub, Holz, Teppichboden (W. Eckrich; P. Stolz; G. Walker) und menschlichen Körperflüssigkeiten (W. Eckrich; H.W. Hoppe), das Verhalten in Innenräumen (T. Class; A. Preiß; K. Riegner) sowie über die im Rahmen des Umwelt-Surveys (C. Schulz) erhaltenen und gelagerten Proben aus Staubsaugerbeuteln mit entsprechenden Fragebogendaten zur Anwendung von Holzschutzmitteln, chemischen Bioziden etc.

Ein Humanbiomonitoring ist wegen der zu geringen Empfindlichkeit der hierbei eingesetzten analytischen Methoden im Bereich der zu erwartenden Grundbelastung der Bevölkerung zur Zeit nicht möglich. Nach akuter Exposition wurden z.B. bei ca. 50 Blutproben zwei positive Proben mit einem Höchstwert von 120 ng Pyrethroid/l (W. Eckrich) gemessen; nach chronischer Exposition gelang in zwei Fällen der Nachweis von Metaboliten im Urin (H.W. Hoppe) im Bereich 0,9 - 7 µg/l (Nachweisgrenze: 0,5 µg/l). Ein Nachweis der Pyrethroide in der Innenraumluft ist schon wenige Tage nach Anwendung nicht mehr möglich, wohl aber auf Oberflächen ("Wischproben") und im Hausstaub. Bislang bekannt gewordene Höchstwerte liegen hier für Cypermethrin, Deltamethrin und Cyfluthrin bei 6800, 160 bzw. 1018 mg/kg Staub und für Permethrin bei 2001 mg/kg (Gesamtstaub) und 6000 mg/kg (Staubfraktion < 63µm). Die

Nachweisgrenze liegt derzeit bei 1 mg Pyrethroid/kg Staub. Die Tatsache, daß in gesiebten Feinstaubfraktionen des Hausstaubes wesentlich höhere Pyrethroidwerte gefunden werden als im Gesamtstaub, verdeutlicht die Wichtigkeit einer standardisierten Probeentnahme aus einer Hausstaubprobe.

Die Diskussion ergab, daß eine Bestimmung von Pyrethroiden in den vorhandenen Staubproben aus den Umwelt-Surveys 1990 - 1992 als sinnvoll angesehen wird. Unter Berücksichtigung der Informationen zur Häufigkeit der Anwendung, Photostabilität, Verweildauer und vorliegenden Mitteilungen über Vergiftungsfälle (T. Class; W. Eckrich; K. Schäffer; G. Walker) wurde entschieden, die Langzeitwirkstoffe Permethrin, Cypermethrin, Cyfluthrin (Schädlingsbekämpfung, Textilschutz, Holzschutz); Deltamethrin (Schädlingsbekämpfung, Holzschutz) wie auch den Kurzzeitwirkstoff d-Phenothrin (in bestimmten Matrices länger als vorhergesehen haltbar) zu bestimmen. Mit den erstellten Daten wäre es erstmals möglich, nicht nur eine Abschätzung der Pyrethroid-Exposition des häuslichen Bereichs in der Bundesrepublik Deutschland vorzunehmen, sondern auch eine Basis für die Ermittlung von Referenzwerten zu erhalten.

Pyrethroids in Household Dust - A Review

Summary

Pyrethroids are used for pest control purposes not only in agriculture but also in the home. Their health importance results, on the one hand, from knowledge of their toxicological effects (K.E. Appel and S. Gericke, 1993) and, on the other, from the fact that persons will stay in their home environment for many hours of the day. Owing to their persistence, pyrethroids pose more problems with regard to their health effects than do compounds containing natural pyrethrum.

Pyrethroids are absorbed by the human body preferentially by inhalation, in food and through the skin, upon contact with household dust and other contaminated material. Acute reactions to pyrethroids which are not limited to cases of improper use may include skin manifestations such as a burning sensation and itch.

Confirmed data that would permit an estimation of the true frequency of the occurrence of pyrethroids in the domestic environment among the general population are missing. For this reason, an expert discussion on the subject of pyrethroids in household dust was held at the Institute for Water, Soil and Air Hygiene of the Federal Health Office in December 1993. The issues to be discussed included an establishment of the scientific needs for a determination of pyrethroids in household dust samples. Beyond this, subjects such as pyrethroid analysis and the use of suitable material for analysis were to be discussed. The toxicological evaluation of pyrethroids was not among the topics of this meeting.

The communications read which had been prepared under the sole responsibility of the respective authors gave a survey of the fields of use (G. Hoffmann; K. Schäffer), the analysis of pyrethroids in material such as dust, wood and textile floor coverings (W. Eckrich; P. Stolz; G. Walker) and in human body fluids (W. Eckrich; H.W. Höppe), the behaviour of pyrethroids in the indoor environment (T. Class; A. Preiß; K. Riegner) and the data from the environmental survey on sampling and storage of material from vacuum cleaner dust bags and questionnaire data on the use of wood preservatives, chemical biocides, etc. (C. Schulz).

Since the methods of analysis employed are not sensitive enough to cover the expected range of the background exposure of the population, biomonitoring in humans cannot be performed at present. For example, out of 50 blood samples drawn after acute exposure, only 2 were positive, with a maximum level of 120 ng/l pyrethroid (W. Eckrich). Following chronic exposure, metabolites could be demonstrated in urine in two cases in the 0.9-7 µg/l range (detection limit 0.5 µg/l) (H.W. Höppe). Already a few days after their application, pyrethroids cannot be detected any more in indoor air. However, detection will still be possible in swabs from surfaces and in

household dust where maximal values of 6800, 160 and 1018 mg/kg dust have been reported for cypermethrin, deltamethrin and cyfluthrin and of 2001 mg/kg (total particulates) and 6000 mg/kg (particulate fraction <63 μm) for permethrin. The present detection limit is 1 mg pyrethroid/kg dust. The importance of standardized conditions for the processing of samples from household dust is underlined by the fact that in fine particulate fractions of screened household dust, pyrethroid levels were considerably higher than in total dust samples.

Discussions of the papers have revealed that a determination of pyrethroids in the still available dust samples from the 1990-1992 Environment Survey is considered as meaningful. Taking into account the available information on frequency of application, photostability, persistence and cases of poisoning (T. Class; W. Eckrich; K. Schäffer; G. Walker), it was decided to analyze the samples for substances having a long-term action, i.e. permethrin, cypermethrin and cyfluthrin (pest control, impregnation of textiles, wood preservation) as well as for d-phenotrin which is characterized by its short-term activity and in certain matrices retains its activity beyond the envisaged period. The data thus established would permit, for the first time, not only to estimate the pyrethroid exposure in the domestic environment in Germany but also to provide a basis for the establishment of reference values.

Umwelt-Survey - Hausstaub

C. Schulz, W. Bernigau, K. Hoffmann, C. Krause, R. Schwabe, M. Seiwert, Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des BGA

Problemstellung

Im Rahmen des Umwelt-Surveys wurden zur Ermittlung der Schadstoffbelastung des häuslichen Bereichs u.a. Staubsaugerbeutel-Inhalts-Proben gewonnen, analysiert und für Untersuchungen weiterer Fragestellungen gelagert.

Der Umwelt-Survey ist eine bundesweite Untersuchung zur Ermittlung der korporalen Schadstoffbelastungen der Allgemeinbevölkerung in der Bundesrepublik Deutschland und der Schadstoffbelastungen des häuslichen Bereichs an repräsentativen Querschnittsstichproben.

Diese ermittelten Daten geben Auskunft über Häufigkeit und Verteilung von korporalen Schadstoffbelastungen der Allgemeinbevölkerung und ihrer Haushalte und stellen die Basis für die Ermittlung von Vergleichswerten und Referenzwerten dar.

Der Umwelt-Survey wurde 1985/86 zum ersten Mal in den alten Ländern, 1990/91 zum zweiten Mal und 1991/92 erstmalig auch in den neuen Ländern durchgeführt.

Untersuchungsinstrumente

Probenahmen

Zur Ermittlung der korporalen Schadstoffgehalte (überwiegend Schwermetalle) wurden Vollblut-, Morgen-Urin- und Haarproben der Probanden gewonnen. Zur Ermittlung der häuslichen Schadstoffbelastung wurden zum einen Hausstaub- und zum anderen Trinkwasser-Proben (Spontan- und Stagnations-Proben) gewonnen.

Hausstaubbecher-Proben: Zur Erfassung des niedergeschlagenen Staubes wurde für die Dauer von einem Jahr ein normierter Becher etwa in Kopfhöhe (auf Schrank, Regal o.ä.) in dem Raum des Haushaltes aufgestellt, in dem sich der Proband am längsten aufhält; der Schlafraum wurde wegen der besonderen Staubentwicklung in diesem Raum ausgeschlossen.

Staubsaugerbeutel-Inhalts-Proben: Der gesamte Staubsaugerbeutel bzw. der Inhalt des Staubsaugerbeckens, wie er zum Zeitpunkt der Befragung im Staubsauger des Haushaltes vorlag, wurde genommen und in einem Vacuumverbundfolienbeutel aufbewahrt.

In Ergänzung zu diesen Proben wurden in den Gemeinden darüber hinaus Trinkwasser-Proben aus den Wasserwerken, die die untersuchten Haushalte beliefern, sowie der partikelförmige Niederschlag der Außenluft in den Gemeinden, in denen die untersuchten Probanden wohnen, gewonnen und analysiert.

Fragebogen

Mit sehr umfangreichen Fragebögen wurden neben den soziodemografischen Angaben, Angaben zur Ausstattung der Haushalte (z. B. Teppichboden) und zum Verhalten der Bewohner (z.B. Anwendung von chemischen Bioziden) erhoben. Ferner wurden zur Erfassung von lebensstilbedingten Confoundern u.a. Informationen über Umweltwissen, -verhalten und -bewußtsein gewonnen.

Probenlagerung der Staubsaugerbeutel-Inhalts-Proben

Nachdem aus dem Probenmaterial eine 0,5 g Mischprobe* entnommen wurde, wurden die Staubsaugerbeutel bzw. Inhalte in die Vacuumverbundfolienbeutel 'Walvac PA' aus Polyamid-6 und einem für Extrusionseinsatz geeigneten Low-density-Polyethylen (ohne weitere Additive) gelegt, mit einem handelsüblichen (Gefrier-)Beutel-Verschluß der Fa. Herma, No. 3763, verschlossen und jeweils ca. 30 bis 40 Proben in Transportpappkartons/Umzugskartons zusammengelegt. Diese Kartons wurden auf einem Dachboden trocken, mit wenig Lichteinfall und bei jahreszeitlich bedingten Temperaturschwankungen gelagert.

Stichprobe

Nach einer zweistufigen Zufallsstichprobenziehung [Güther und Schwarz, 1986] wurden die Personen und die 100 (alte Bundesländer) und 50 (neue Bundesländer) Erhebungspunkte in 71 bzw. 47 Gemeinden gezogen (vgl. Abb. 1).

In den alten Ländern konnten 2484 Personen und in den neuen Ländern 1752 Personen untersucht und befragt werden.

Dies entspricht auf die bereinigten Brutto-Stichproben bezogen einer Ausschöpfung von 62,1% bzw. 68,6%.

Die Stichproben sind im Hinblick auf Gemeindegrößenklassen von unter 2.000 bis 500.000 und mehr Einwohner, Alter (alte Bundesländer: 25 bis 69 Jahre; neue Bundesländer: 17 - 79 Jahre) und Geschlecht repräsentativ für die deutsche Wohnbevölkerung der alten bzw. neuen Bundesländer.

Darüber hinaus wurden die Kinder, die in den Haushalten der untersuchten Probanden leben, in die Untersuchung einbezogen.

Ausgewählte Fragebogen-Ergebnisse

Im Rahmen des Umwelt-Surveys wurden u.a. diverse Fragen zur Ausstattung des Haushalts sowie zu Verhaltensweisen der Bewohner bzw. Befragten gestellt. Im folgenden sind die Fragen bzw. die Ergebnisse, die für eine Auswertung potentieller Pyrethroid-Bestimmungen in Staubsaugerbeutel-Inhalts-Proben von Interesse sein könnten, ausgewählt, kurz textlich erläutert und tabellarisch dargestellt.

* 0,5 g Mischprobe bedeutet hier, daß an verschiedenen Stellen des Staubsaugerbeutel-Inhalts Probenmaterial entnommen und zu einer 0,5 g Mischprobe vereinigt wurde. Es wurde vermieden, Probenmaterial vom Randbereich oder Bodensatz zu verwenden.

Stichprobenziehung:

Gemeindegroßenklasse

Geschlecht

Alter: 25- 69 Jahre

Realisierte

Stichprobe/Aus-
schöpfungsrate:

2484 Personen

62,1%

Kinder:

6 - 14 Jahre

n= 445

Erhebungszeit:

Juni 1990 - Mai 1991

18 - 79 Jahre

1752 Pers.

68,6%

Kinder/Jugendliche

6 -17 Jahre

n = 343

September 1991 - Juni 1992



Abb. 1: Erhebungspunkte des Umwelt-Survey in der Bundesrepublik Deutschland
1990/92 (alte und neue Bundesländer)

Aufenthaltsdauer

Einerseits hält sich der Mensch während eines Tages überwiegend in Innenräumen auf und andererseits treten dort häufig hohe Schadstoffbelastungen bedingt durch die Verwendung von neuartigen Baustoffen, Renovierungsmaterialien, einer Vielzahl von Hobby- und Haushaltsprodukten (incl. Insektenvernichtungsmittel) in Verbindung mit der Reduzierung des Luftwechsels auf [vgl. Seifert 1986].

Zur Abschätzung des Gefährdungspotentials von Schadstoffbelastungen in Innenräumen ist neben der Kenntnis über Toxizität, Häufigkeit und Verteilung eines Schadstoffes auch die Kenntnis über die potentiellen Expositionszeiten erforderlich.

In der Bundesrepublik beträgt die durchschnittliche tägliche Aufenthaltszeit der Erwachsenen im Alter von 25 bis 69 Jahren im Innenraum 21 Stunden (vorläufige Ergebnisse). Die Befragten gaben weiter an, sich von diesen 21 Stunden im Durchschnitt 14,5 Stunden in ihrer Wohnung aufzuhalten (vgl. Abbildung 2).

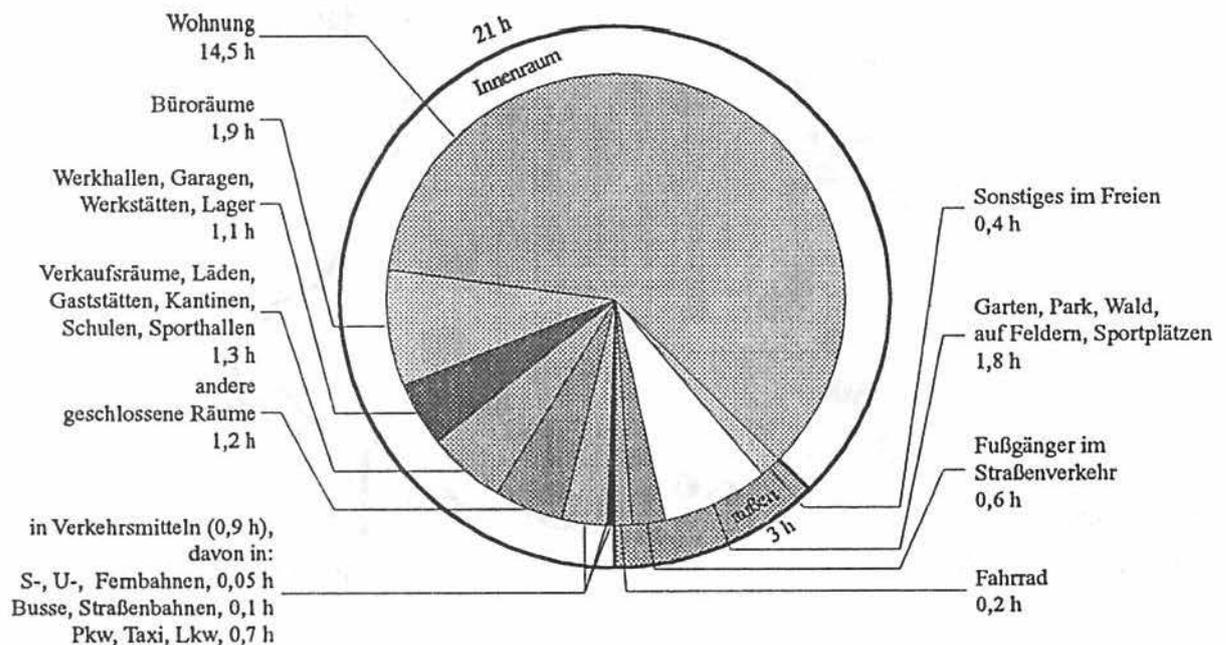


Abb. 2: Aufenthaltsdauer und -orte

Anwendung von chemischen Produkten im Haushalt/Garten

Die Anwendung von chemischen Produkten im Haushalt trägt, wie bereits oben erwähnt, zur Belastung des Innenraums bei. In Tabelle 1 sind die prozentualen Häufigkeiten von Biozid-Anwendungen (incl. nach anwendungsspezifischen Bioziden wie zur Tierpflege, als Pflanzen-, Vorrats-, Textil-, Bautenschutz sowie Insektenvernichtungsmittel in der Wohnung), welche mögliche Einflußgrößen auf den 'Pyrethroid-Gehalt' im Hausstaub sein können, angegeben. Danach gaben immerhin 31% (2 % häufig und 29% gelegentlich/selten) der 25- bis 69jährigen Allgemeinbevölkerung der alten und neuen Bundesländern an, daß chemische Biozide in ihrem Haushalt verwendet werden. In der Reihenfolge der angegebenen Häufigkeiten stehen die Insektenvernichtungsmittel in der Wohnung mit 26 % (2% häufig und 24% gelegentlich/selten) an der Spitze, gefolgt von Biozid-Verwendung zum Pflanzenschutz mit 19% (1% häufig und 18% gelegentlich/selten).

Seit 1984 wird in der Bundesrepublik Lindan in Holzschutzmitteln durch Pyrethroide substituiert. 20 % der 25- bis 69jährigen Allgemeinbevölkerung geben an, chemische Holzschutzmittel in ihren Wohnräumen verstrichen oder angewendet zu haben (vgl. Tabelle 3, Teil 1). Davon wandten 52 % der Befragten (N = 399) chemische Holzschutzmittel bis maximal vor sechs Jahren, bezogen auf den Untersuchungszeitpunkt 1991, also nach dem Zeitpunkt der Substitution 1984 an (vgl. Tabelle 3, Teil 2).

28% der befragten 2797 'Gartenbesitzer' der alten und neuen Bundesländer verwenden Insektenvernichtungsmittel in ihrem Garten (vgl. Tabelle 4).

Gesundheitliche Beschwerden im Zusammenhang mit chemischen Produkten des Haushalts/Gartens

Nach dem Chemikaliengesetz werden von den Ärzten Vergiftungsunfälle u.a. auch mit Schädlingsbekämpfungsmitteln an das Bundesgesundheitsamt gemeldet. Im Zusammenhang mit Vergiftungsunfällen mit Schädlingsbekämpfungsmitteln, die in der Regel durch unsachgemäße Anwendung verursacht wurden, vor der die Hersteller häufig nicht im gebotenen Maße warnen (vgl. bga-Pressemitteilung 27/1993), wird insbesondere auf die Pyrethroide aufmerksam gemacht.

Den Vergiftungszentralen und dem BGA werden jedoch in der Regel 'nur' die dramatischen Fälle, nicht jedoch Befindlichkeitsstörungen wie Kopfschmerz, Übelkeit, Schwindel, die im Zusammenhang mit Haushaltschemikalien (u.a. Schädlingsbekämpfungsmittel) stehen, gemeldet. Der Tabelle 2, Teil 1, ist zu entnehmen, daß von den 4021 25- bis 69jährigen Befragten der neuen und alten Bundesländer 10 % (N = 388) angaben, aufgrund von Haushaltschemikalien schon einmal Vorkommnisse wie gesundheitliche Beschwerden, z.B. Schwindel, Kopfschmerz, Übelkeit, Verätzungen, Vergiftungen oder Ähnliches gehabt zu haben. 26 Personen gaben in diesem Zusammenhang chemische Biozide zum Bautenschutz und 21 Personen Insektenvernichtungsmittel in der Wohnung an (vgl. Tabelle 2 Teil 2).

Gesundheitliche Beschwerden im Zusammenhang mit angewandten chemischen Produkten im Garten wurden von 48 Personen genannt (vgl. Tabelle 5, Teil 1). 22 Personen gaben in diesem Zusammenhang Insektenvernichtungsmittel an (vgl. Tabelle 5, Teil 2).

Haustierhaltung

Auch bei der Haustierhaltung werden Insektenvernichtungsmittel angewandt. Daher besteht bei 8% der 25- bis 69jährigen Personen der Allgemeinbevölkerung der alten und neuen Bundesländer, die angaben chemische Biozide zum Tierschutz einzusetzen (vgl. Tabelle 1), die Möglichkeit des Pyrethroid-Einsatzes zur Tierpflege und damit die potentielle Erhöhung des Pyrethroid-Gehaltes im Staubsaugerbeutel-Inhalt.

Der Tabelle 6 sind die prozentualen Angaben zur Haltung diverser Haustiere zu entnehmen. 35% der Befragten gaben an, Haustiere zu halten, wobei Hunde, Katzen und Vögel mit je 12% an der Spitze stehen.

Teppichböden / Zimmerpflanzen

Weitere potentielle Pyrethroid-Quellen stellen indirekt 'textiler Bodenbelag' und 'Zimmerpflanzen' dar. In Tabelle 7 sind Angaben zum Bodenbelag (Teppichboden; glatter Boden mit Teppichen und glatter Boden ohne Teppiche) und zu Zimmerpflanzen (viel, einige und keine) des Raumes angegeben, in dem sich der Befragte am längsten aufhält. 90% bzw. 89% der Befragten gaben an, daß sich in diesem Raum Teppichboden/Teppiche bzw. Zimmerpflanzen befinden.

Angaben zur Staubsaugerbeutel-Inhalts-Probe

Zur Auswertung von Pyrethroid-Gehalten im Hausstaub liegen Angaben zu der eigentlichen Staubsaugerbeutel-Inhalts-Probe vor: Verweildauer des Beutels im Staubsauger; Art der besaugten Böden innerhalb der Wohnung; Staubsaugen außerhalb der Wohnung und Häufigkeit des Staubsaugens (vgl. Tabelle 8).

Zusammenfassung

Im Rahmen des repräsentativen Umwelt-Surveys wurden ca. 4000 Staubsaugerbeutel-Inhalts-Proben gewonnen und für die Untersuchung weiterer Fragestellungen gelagert. Darüber hinaus weisen die Ergebnisse der Fragebogenerhebung zu Aufenthaltszeit in der Wohnung (durchschnittlich 14,5 Stunden) und zur Biozid-Verwendung (31%) auf die potentielle Exposition mit Schädlingsbekämpfungsmitteln der Allgemeinbevölkerung hin. Sollten die Pyrethroid-Gehalte dieser

Proben gemessen werden, sind erstmalig Angaben über Häufigkeit und Verteilung von Pyrethroid-Gehalten im Hausstaub der Allgemeinbevölkerung möglich.

Danksagung

Gedankt sei dem Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit für die finanzielle Förderung des Umwelt-Surveys und dem Umweltbundesamt für die fachliche Betreuung.

Literatur

Güther, B., E. Schwarz:

Der Gesundheitssurvey. Design, Methoden, Feldergebnisse. Endbericht zur ersten regionalen und nationalen Haupterhebung 1984 - 1986 im Rahmen der Deutschen Herz-Kreislauf-Präventionsstudie (DHP). Infratest Gesundheitsforschung, Institut für Sozialmedizin und Epidemiologie des Bundesgesundheitsamtes. München-Berlin, September 1986.

Hoffmeister, H., W. Thefeld, H. Stolzenberg, D. Schön:

Untersuchungsbefunde und Laborwerte. Gesundheitsberichterstattung, Berlin 1992, bga-Schriften 1/92.

Krause, C., Chutsch, M., Henke, M., Huber, M., Kliem, C., Schulz, C., Schwarz, E.:

Umwelt-Survey, Band I: Studienbeschreibung und Human-biologisches Monitoring. Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Berlin 1989 WaBoLu-Heft 5/1989.

Krause, C., M. Chutsch, C. Schulz, E. Schwarz:

Umwelt-Survey - Messung und Analyse von Umweltbelastungsfaktoren in der Bundesrepublik Deutschland 1985/1986 und 1990/1991, In: Bundesgesundheitsamt (Hrsg.): Tätigkeitsbericht 1990 des Bundesgesundheitsamtes, MMV Medizin Verlag GmbH, München, 1990.

Krause, C., M. Chutsch, M. Henke, M. Leiske, C. Schulz, E. Schwarz:

Umwelt-Survey, Band IIIa, Wohn-Innenraum: Spurenelementgehalte im Hausstaub, Berlin 1990, WaBoLu-Heft 2/1991.

Krause, C., M. Chutsch, M. Henke, M. Leiske, E. Meyer, C. Schulz, E. Schwarz, R. Wolter:

Umwelt-Survey, Band IIIb, Wohn-Innenraum: Trinkwasser, Berlin 1990, WaBoLu-Heft 3/1991.

Krause, C., M. Chutsch, M. Henke, M. Huber, C. Kliem, M. Leiske, W. Mailahn, C. Schulz, E. Schwarz, B. Seifert, D. Ullrich:

Umwelt-Survey, Band IIIc, Wohn-Innenraum: Raumlufte, Berlin 1990, WaBoLu-Heft 4/1991.

- Schulz C., M. Chutsch, R. Kirschner, W. Kirschner, M. Kunert:
Umwelt-Survey, Band II: Umweltinteresse, -wissen und -verhalten, Berlin 1991
WaBoLu-Heft 1/1991.
- Schwarz, E., M. Chutsch, C. Krause, C. Schulz, W. Thefeld:
Umwelt-Survey, Band IV a: Cadmium, Berlin 1993, WaBoLu-Heft 2/1993.
- Seifert, B., D. Ullrich, W. Mailahn, R. Nagel:
Flüchtige organische Verbindungen in der Innenraumluft. In: Bundesgesundhbl. 29/12 (1986),
417 - 424.

Tabellen-Anhang**Tab. 1: Anwendung von chemischen Produkten im Haushalt****Wie häufig werden in Ihrem Haushalt folgende Produkte verwendet?**

(Angaben in %, bezogen auf N = 4021, neue und alte Bundesländer; 25 - 69 Jahre; gewichtet)

	sehr häufig	häufig	gelegentlich/selten	nie
A				
B...				
G Chemische Biozide (chemische Insektenvernichtungsmittel) gegen Insekten, Schimmel, Mikroorganismen und Nagetiere, und zwar:	[0]	[2]	[29]	[64]
G1 zur Tierpflege z.B. Jacutin	[0]	[1]	[7]	[90]
G2 als Pflanzenschutz z.B. Paral	[0]	[1]	[18]	[79]
G3 als Vorratsschutz z.B. Blattanex dient zum Schutz von Lebensmitteln in Speisekammer, Keller, Scheune vor Schädlingsbefall	[0]	[0]	[3]	[95]
G4 als Textilschutz z.B. Mottenkugeln, -streifen, -tüten wie Nexalotte, Vaporin	[1]	[2]	[9]	[86]
G5 als Bautenschutz z.B. Xylamon, Carbolineum	[0]	[1]	[9]	[88]
G6 Insektenvernichtungsmittel in der Wohnung z.B. Insektenspray wie PSY 9, Paral	[0]	[2]	[24]	[72]

Tab. 2: Gesundheitliche Beschwerden im Zusammenhang mit chemischen Produkten des Haushalts

Sind mit den eben besprochenen Produkten in Ihrem Haushalt (bei Ihnen, bei Mitbewohnern und/oder Haustieren) schon einmal Vorkommnisse wie gesundheitliche Beschwerden, z.B. Schwindel, Kopfschmerz, Übelkeit oder Verätzungen, Vergiftungen oder Ähnliches vorgekommen? (Angaben in %, bezogen auf N = 4021, neue und alte Bundesländer; 25 - 69 Jahre; gewichtet)

Ja: 10 %

Nein: 89 %



Worum handelte es sich? Welches Produkt war das und welche Folgen hatte es und wer war davon betroffen? (Angaben in % bezogen auf neue Basis N= 388 und Absolut-Angaben; neue und alte Bundesländer, 25 - 69 Jahre)

Produkt

G Chemische Biozide (chemische Insektenvernichtungsmittel) gegen Insekten, Schimmel, Mikroorganismen und Nagetiere, und zwar:

1 % n = 2

G1 zur Tierpflege z.B. Jacutin

1 % n = 4

G2 als Pflanzenschutz z.B. Paral

1 % n = 6

G3 als Vorratsschutz z.B. Blattanex

0 % n = 1

dient zum Schutz von Lebensmitteln in Speisekammer, Keller, Scheune vor Schädlingsbefall

G4 als Textilschutz

0 % n = 0

z.B. Mottenkugeln, -streifen, -tüten wie Nexalotte, Vaporin

G5 als Bautenschutz z.B. Xylamon,

7 % n = 26

Carbolincum

G6 Insektenvernichtungsmittel in der Wohnung

5 % n = 21

z.B. Insektenspray wie PSY 9, Paral

Tab. 3: Anwendung von chemischen Holzschutzmitteln in den Wohnräumen

Haben Sie **chemische Holzschutzmittel in Ihren Wohnräumen verstrichen oder angewendet?**

(Angaben in %, bezogen auf N = 4021, neue und alte Bundesländer, 25 - 69 Jahre, gewichtet)

Ja: 20 %

Nein: 73 %

Weiß nicht: 8 %



Wie lange ist das her?

(Angaben in %, bezogen auf neue Basis N = 785 und Absolut-Angaben)

0 bis 6 Jahre 52 % N = 399

7 Jahre und länger 47 % N = 359

weiß nicht 2 % N = 12

Tab. 4: Anwendung von chemischen Produkten im Garten

Wie häufig verwenden Sie in Ihrem Garten chemische Produkte, wie

(Angaben in %, bezogen auf N = 2797 -nur Gartenbesitzer-, neue und alte Bundesländer, 25 - 69 Jahre, gewichtet)

	häufig	selten	nie
...			
Insektenvernichtungsmittel	[1]	[27]	[71]
Sonstiges	[1]	[5]	[-]

Tab. 5: Gesundheitliche Beschwerden im Zusammenhang mit angewandten chemischen Produkten im Garten

Sind mit den eben besprochenen Produkten Haushalt (bei Ihnen, bei Mitbewohnern und/oder Haustieren) schon einmal Vorkommnisse wie gesundheitliche Beschwerden, z.B. Schwindel, Kopfschmerz, Übelkeit oder Verätzungen, Vergiftungen oder Ähnliches vorgekommen?
(Angaben in %, bezogen auf N = 2797 -nur Gartenbesitzer-, neue und alte Bundesländer)

Ja: 2 %

Nein: 95 %



Worum handelte es sich? Welches Produkt war das und welche Folgen hatte es und wer war davon betroffen? (Absolut-Angaben, alte und neue Länder)

Produkt

- Insektenvernichtungsmittel N = 22
- sonstiges N = 26

Tab. 6: Haustierhaltung in der Bundesrepublik Deutschland

Halten Sie in Ihrer Wohnung Haustiere? Wenn ja, welche?

(Angaben in %, bezogen auf N = 4021, neue und alte Bundesländer; 25 - 69 Jahre; gewichtet)

Ja, und zwar:

- Katze [12]
- Hund [12]
- Papagei [1]
- sonstige Vögel [12]
- Fische / Wassertiere [4]
- Mäuse, Hamster, Ratten, Goldhamster,
(Zwerg)Hasen, Kaninchen [3]
- Meerschweinchen [1]
- Terrarientiere (Schlangen,
Echsen, etc.) [0]
- sonstige Haustiere [1]
- Nein, halte keine Haustiere [63]

Tabelle 7: Zusatzfragen zur Staubsaugerbeutel-Inhalts-Probe**Wie viele Wochen befand sich der Staubsaugerbeutel im Staubsauger?**

Im Durchschnitt 9-Wochen

Was für Böden wurden mit diesem Staubsauger gesaugt?

(Angaben in %, bezogen auf N = 4021, neue und alte Bundesländer; 25 - 69 Jahre, gewichtet)

Nur glatter Boden (z.B. Holz, Parkett, Linoleum, PVC)	1 %
Nur Teppichboden /Teppiche	35 %
Beides	62 %

Wurde mit dem Staubsauger auch außerhalb der Wohnung (z.B. Garage, Auto, Terrasse, Balkon) gesaugt?

Ja	17 %
Nein	78 %
Weiß nicht	2 %

Zusatzfrage zur Staubsaugerbeutelprobe (nur Probanden der neuen Bundesländer befragt):

Wie häufig saugen Sie im allgemeinen in Ihrer Wohnung (Ihrem Haus) Staub pro

Woche im Durchschnitt	3 mal
Monat im Durchschnitt	12 mal

Tab. 8: Ausstattung des Raumes, in dem Befragter sich am längsten aufhält

Welcher Bodenbelag befindet sich in diesem Raum?

(Angaben in %, bezogen auf N = 4021, neue und alte Bundesländer, 25 - 69 Jahre, gewichtet)

- | | |
|--|------|
| - Teppichboden | 59 % |
| (mit oder zusätzliche Teppiche) | |
| - Glatter Boden (z.B. Holz, Parkett,
<u>Stein, Linoleum; PVC) mit Teppichen</u> | 31 % |
| - Glatter Boden ohne Teppiche | 1 % |

Haben Sie Zimmerpflanzen in diesem Raum?

(Angaben in %, bezogen auf N = 4021, neue und alte Bundesländer, 25 - 69 Jahre, gewichtet)

- | | |
|------------|------|
| Ja, viele | 30 % |
| Ja, einige | 58 % |
| Nein | 11 % |

Zur Verwendung von Pyrethroiden, der Rückstandsproblematik und zur Abschätzung der Exposition über belasteten Hausstaub.

K. Schäffer, Max-von-Pettenkofer Institut des BGA

Bei den hier wiedergegebenen tabellarischen Aufzeichnungen handelt es sich um die Wiedergabe der im Referat erläuterten Overheadprojektor-Folien.

Pyrethroide

- werden seit 44 Jahren synthetisiert
(Allethrin, 1949)
- heute gibt es schon über 1000 Pyrethroide
- kommerziell genutzt werden ca. 100
- nach ihrer Wirkungsdauer werden sie in

Kurzzeitpyrethroide

(Allethrin,
Bioallethrin,
Bioresmethrin,
Resmethrin,
Kadethrin
Phenothrin)

und

Langzeitpyrethroide

(Cyfluthrin,
Cypermethrin,
Deltamethrin,
Fenvalerat,
Permethrin
u.v.a.m., die uns
heute Probleme
machen)

eingeteilt.

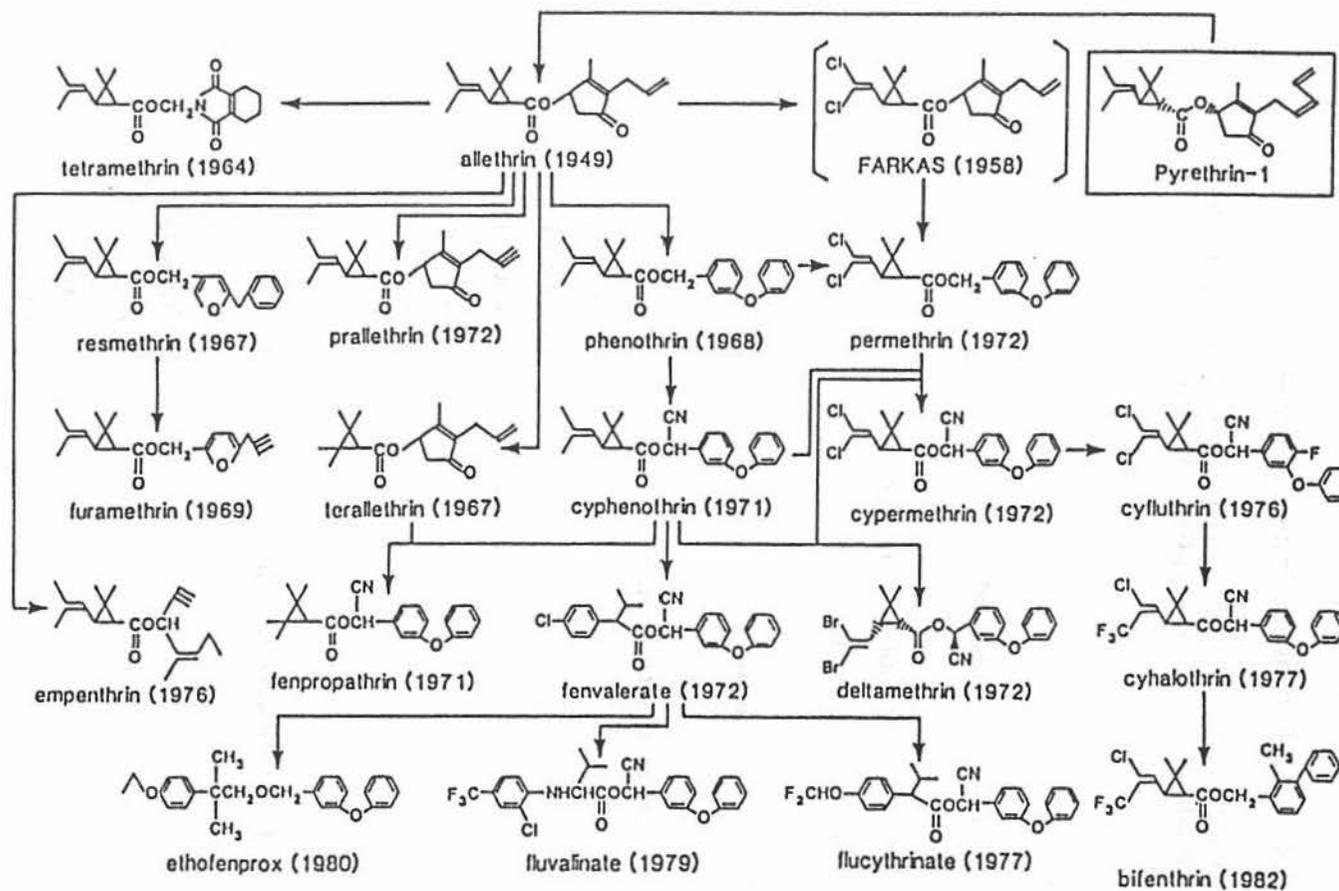


Abb 1: Entwicklung der synthetischen Pyrethroide. Aus: SP (Sumitomo Pyrethroids) WORLD, No. 20 (1993)
 J.Miyamoto: A Risk Assessment of Household Insecticides

Pyrethroide

Wirkstoffe werden eingesetzt in

PSM (Pflanzen- und Vorratschutzmittel nach PSG)

--- Eintragung in pflanzliche Lebensmittel

--- Eintragung in pflanzliche Textilrohstoffe (Baumwolle)

HSM (Holzschutzmittel mit Prüfzeichenpflicht des IfBt und RAL)

SBM (Entwesungsmittel nach § 10 c BSeuchG)

SBM (Hygienemittel nach § 5 (1) 9. LMBG)

AM (Arzneimittel nach dem AMG gegen Ektoparasiten)

TAM (Tierarzneimittel nach dem AMG,

z.B. Antiparasitika in Dipping-Bädern u. a.)

--- Eintragung in tierische Lebensmittel

(Milch, Fleisch, Eier)

--- Eintragung in tierische Rohprodukte

(Wolle, Federn)

Repellents (Abwehrmittel)

MSM (Material- und Textilschutzmittel

wie z.B. gegen Materialschädlinge,
Mottenechtausrüstung von Textilien,
"Gütesiegel" bei Wollteppichen und
Textilimprägnierung gegen
Materialschädlinge und Vektoren
wie Zecken)

Pyrethroide**in HSM :**

Cyfluthrin
 Cypermethrin
 Deltamethrin
 Permethrin

in SBM :

(Entwesungsmittel nach § 10 c BSeuchG)

Bioallethrin
 Bioresmethrin
 (Kadethrin)

Cyfluthrin
 Deltamethrin
 Permethrin

in PSM :

(Pflanzenschutzmitteln):

-Stand: 11.06.1993-

Cyfluthrin
 Beta-Cyfluthrin
 Lambda-Cyhalothrin
 Cypermethrin
 Aflamethrin
 (Alpha-Cypermethrin)
 Deltamethrin
 Esfenvalerat
 Fenpropathrin
 Fenvalerat
 Permethrin
 Tefluthrin

in Prüfung:

Bifenthrin
 Fluvalinat

Auflistung pyrethroider Wirkstoffe in SBM

(aus UBA-FB 92-063)

Allethrin

d-Allethrin

Bioallethrin

Cyfluthrin

Beta-Cyfluthrin

Cypermethrin

Alpha-Cypermethrin

Cyphenothrin

Deltamethrin

Empenthrin

Fenvalerat

Kadethrin

Permethrin

Phenothrin

d-Phenothrin

Resmethrin

Bioresmethrin

Tetramethrin

d-Tetramethrin

Einsatz von SBM in Innenräumen als

Sprüh-Mittel

Spritz-Mittel

Nebel-Mittel

Stäube-Mittel

Räucher-Mittel

Verdampfungs-Mittel

Anstrich-Mittel

Köder-Mittel

**Mitteilungen von Vergiftungsfällen mit Pyrethroiden
nach § 16 e ChemG (Stand 25.10.1993)**

HSM (7 Mitteilungen / 7 Fälle)

- 4 Fälle mit Permethrin
- 3 Fälle mit Deltamethrin

PSM (15 Mitteilungen / 13 Fälle)

- 5 Fälle mit Deltamethrin
- 3 Fälle mit Cyfluthrin
- 3 Fälle mit Cypermethrin
- 2 Fälle mit Fenvalerat

SBM nach § 10 c BSeuchG
(14 Mitteilungen / 14 Fälle)

- 4 Fälle mit Pyrethrum
- 1 Fall mit Pyrethrum / Lindan (!)
- 9 Fälle mit Pyrethrum / Bioresmethrin
(9 Personen in einem Raum)

SBM

nach § 5 (1) 9. LMBG
(26 Mitteilungen / 25 Fälle)

- 5 Fälle mit Deltamethrin
- 1 Fall mit Deltamethrin / Pyrethrum
- 2 Fälle mit Permethrin
- 2 Fälle mit Permethrin / Pyrethrum
- 3 Fälle mit Permethrin (Teppich)
- 4 Fälle mit Pyrethrum
- 3 Fälle mit Bioresmethrin / Pyrethrum
- 2 Fälle mit Empenthrin
- 1 Fall mit Tetramethrin / Cyphenothrin /
Pyrethrum
- 1 Fall mit Bioallethrin / d-Allethrin
- 1 Fall mit "Pyrethroid"

Mitteilungen nach § 16 e ChemG : 62
davon Doppelmeldungen : 3

Pyrethroid(?)-Vergiftungsfälle : 59

Zusammenhang wahrscheinlich : 28

**62 Vergiftungsfälle nach § 16 e ChemG
aufgeschlüsselt nach dem Kriterium
"sachgerechte Anwendung"**

37	Fälle ohne genaue Angaben	= 60 %
25	Fälle mit Angaben	= 40 %
19/25	Fälle unsachgemäße Anwendung	= 76 %
davon		
5/19	gewerblicher Anwender selbst betroffen	= 26 %
6/19	gewerblicher Anwender "Verbraucher" betroffen	= 32 %
8/19	privater Anwender (Laie) selbst betroffen	= 42 %

**Expositionsabschätzung
(über Staub)**

Eine Exposition kann erfolgen über

Inhalation von Pyrethroid-belastetem **Schwebstaub**
(Schwebstaub \neq Hausstaub)

direkten **Kontakt** von **Haut** und **Schleimhaut**
mit Hausstaub-belasteten
Materialoberflächen

orale Aufnahme z.B. durch **Abschlucken** von
aufgenommenem, belasteten
Hausstaub

**Expositionsabschätzung
(über Inhalation von belastetem Staub)**

**Maximal aufnehmbare Menge an Pyrethroiden über belasteten Hausstaub pro kg KGW
(bei Annahme vollständiger Resorption) anhand eines Beispiels:**

Tägliches Atemvolumen / Mensch:	20 m ³
Körpergewicht (KGW):	70 kg
Staubgehalt pro m ³ Luft:	6 mg (maximal) 0,2 mg (durchschnittlich)
Gemessener Hausstaubwert: ("Pyrethroid"/kg Hausstaub)	50 mg

**Pyrethroid-Menge pro mg Hausstaub x Hausstaubmenge pro
Kubikmeter Luft x täglich eingeatmete Luftmenge/kg KGW =**

z.B. worst case:

$$50 \times 10^{-6} \times 6 \times 20/70 = 86 \times 10^{-6} \text{ mg/kg/d}$$

durchschnittlich zu erwarten:

$$50 \times 10^{-6} \times 0,2 \times 20/70 = 3 \times 10^{-6} \text{ mg/kg/d}$$

* Meßwert multipliziert mit 10^{-6} (Bezug zu kg)

Dieser so errechnete **Belastungswert** wird oft mit dem auf die orale Aufnahme bezogenen ADI-Wert der WHO verglichen - somit lägen die oben berechneten Belastungswerte um den Faktor 1.000 bis 10.000 niedriger als die täglich zulässigen Aufnahmewerte! (Ist das richtig ?)

z. B. ADI-Wert für Permethrin: 0,05 mg/kg/d (= 50×10^{-3} mg/kg/d)

Deltamethrin: 0,01 mg/kg/d (= 10×10^{-3} mg/kg/d)

ADI: Acceptable Daily Intake (Duldbare tägliche Aufnahme)

= diejenige Menge eines Stoffes (in mg/kg KGW), die täglich - lebenslang - ohne erkennbaren Schaden für die Gesundheit aufgenommen werden kann.

Belastung aus toxikologischer Sicht (= gesundheitliche Belastung) hat die "tatsächliche" Exposition vom Mensch und Tier gegenüber einem Stoff (hier: Pyrethroid) vorauszusetzen und ist nicht gleichzusetzen der Belastung des Hausstaubs mit diesem Stoff!

Anerkennung und Anwendung von Schädlingsbekämpfungsmitteln

G. Hoffmann, Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des BGA

1. Rechtliche Einordnung der Schädlingsbekämpfungsmittel

Wie in allen Staaten so werden auch in der Bundesrepublik Deutschland die Rechtsgrundlagen in relativ kurzen Abständen den Wandlungen angepaßt, denen ein reglementiertes Gebiet durch die fortschreitende materielle und gesellschaftliche Entwicklung unterworfen ist. Für eine konkrete Aussage rechtlicher Art zu einem Einzeltatbestand ist stets das Studium der Sammlung neuesten Rechts erforderlich.

A. Allgemeine Definitionen

Schädlingsbekämpfungsmittel können sein:

1. Bedarfsgegenstände nach § 5 Abs. 1 Nr. 9 des Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetzes (LMBG) vom 15.8.1974 (BGBl. I S.1945), sofern die Mittel Insektizide (also nicht reine Akarizide) und zur Verwendung gegen nicht parasitär lebende Schädlinge in Räumen vorgesehen sind, die zum Aufenthalt von Menschen bestimmt sind. Zu den Bedarfsgegenständen rechnen demnach sämtliche für die Anwendung in Wohnungen, Ställen, Garagen, Kellern, Böden, Lebensmittelräumen, Krankenhäusern, Schulen u. ä. bestimmten Hygieneinsektizide gegen nicht parasitäre Insekten wie Schaben, Ameisen, Wespen, Silberfischchen, Heimchen, Haus- und Schmeißfliegen sowie Pharaoamaisen;
2. extrakorporale Arzneimittel nach § 2 Abs. 2 Nr. 4 b des Arzneimittelgesetzes (AMG) (= Art. 1 des Gesetzes zu Neuordnung des Arzneimittelrechts) vom 24.8.1976 (BGBl. I S. 2445), wenn die Präparate dazu bestimmt sind, außerhalb des menschlichen oder tierischen Körpers gegen parasitär lebende Schädlinge angewendet zu werden. Diese Definition gilt auch dann, wenn Schädlinge nur in einem Entwicklungsstadium parasitär leben. Zu diesen Mitteln zählen Präparate gegen stechende Mücken und Fliegen, Zecken, blutsaugende Milben, Wanzen, Flöhe, Läuse und Myiasisfliegen. Eine Beschränkung auf Insektizide allein und auf einen bestimmten räumlichen Bereich ist hier nicht gegeben;
3. korporale Arzneimittel nach § 2 Abs. 1 Nr. 4 (AMG), sofern sie dazu bestimmt sind, am oder im menschlichen oder tierischen Körper zur Bekämpfung von Parasiten (hier: Arthropoden)

angewendet zu werden, z. B. Fliegenlarvizidapplikation über den enteralen Weg oder die Bekämpfung von Flöhen, Fliegen bzw. Zecken am Haustier;

4. Gefährliche Zubereitungen nach der Gefahrstoffverordnung in der Neufassung vom 30.10.1993 (BGBl I S. 1781), sofern die Mittel zur Anwendung in Räumen im Sinne von § 5 LMBG gegen nicht zu den Insekten zählende aparasitäre Gliedertiere wie Hausmilben und -spinnen oder zum Einsatz im Freien gegen hygieneschädliche Insekten, etwa Schaben, Fliegen und Mücken einschließlich deren Brut, z. B. in Müllcontainern, in Dunghaufen, auf Müllhalden oder in Wasseransammlungen bestimmt sind.

B. Besondere Definitionen für Mittel gegen gesundheitsschädliche Gliedertiere nach dem Seuchen- und Tierseuchenrecht.

1. Desinfektions - bzw. Entseuchungsmittel: Hierzu rechnen auch alle Schädlingsbekämpfungsmittel, die zum Einsatz außerhalb des menschlichen und tierischen Körpers gegen Krankheiten (einschl. Seuchen) erzeugende Gliedertiere, z. B. Krätze- und Räude milben, bestimmt sind.
2. Entwesungsmittel: Im ursprünglichen Sinne bezeichnet dieser Begriff jene Mittel, die für das Freimachen von Räumen und Freilandflächen durch Beseitigung bzw. Vernichtung der dort auftretenden schädlichen oder lästigen Tiere bestimmt sind. Im allgemeinen Sprachgebrauch hat der Begriff "Entwesungsmittel" jedoch eine Einengung auf die zur Tötung schädlicher oder lästiger Gliedertiere bestimmten Mittel erfahren. Als Synonym für die Bezeichnung "Entwesungsmittel" wird auch der nicht generell zutreffende Begriff "insektizides/akarizides Hygienemittel" verwandt.

C. Abgrenzung zu den Repellents (Abwehrmittel)

Repellents, d.h. Mittel, die ausschließlich zur Abwehr von lästigen, einschl. Krankheitserreger übertragenden Gliedertieren zum Auftragen auf die menschliche Haut bestimmt sind, wurden nach alter Rechtsauffassung auf der Basis der Definition von § 4 Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz (LMBG) den Kosmetika (Hautpflegemittel) zugerechnet. Nach dem derzeitigen Stand der Gesetzesauslegung sind sie zulassungspflichtige Arzneimittel. Sie waren und sind damit keine Schädlingsbekämpfungsmittel. Für Mittel, die ausschließlich der Pflege von Haut von Tieren dienen, gilt nach Art. 1 § 2 Abs. 3 Nr. 4 des AMG (s.o.) entsprechendes.

D. Zulassung, Registrierung und Anerkennung

Eine Anerkennung für ein Schädlingsbekämpfungsmittel des Hygienebereichs kann nur durch das Bundesgesundheitsamt und auch nur für solche ausgesprochen werden, für die durch eine entsprechende Prüfung nach § 10 c Bundes-Seuchengesetz (BSeuchG) vom 18.12.1979 (BGBl. I S. 2262) die Brauchbarkeit für behördlich angeordnete Entwesungen nachgewiesen wurde. Brauchbarkeit heißt Wirksamkeit und toxikologische Unbedenklichkeit bei sachgerechter, d. h. gebrauchsanweisungsgemäßer Anwendung. Als unbedenklich gelten nur solche wirksamen Entwesungsmittel und -verfahren, die bei sachgerechtem Einsatz die direkte oder die indirekte Kontamination von Mensch, Haustieren, Lebens- und Futtermitteln ausschließen. Die Prüfung bezieht sich sowohl auf die Sofort- als ggf. auch auf die Langzeit-, d. h. eine mehr als 13 Tage andauernde Wirkung, und damit auf die Stabilität der Präparate.

Bestehen gegen die sachgerechte Ausbringung des Präparates keine toxikologischen Bedenken, und sind die für die betreffende Indikation bisher anerkannten Mittel toxikologisch und entomologisch nicht günstiger als das geprüfte zu beurteilen, und erwies sich ferner das Insektizid oder Akarizid auch im Wahlversuch als wirksam, dann wird es in die Praxisprüfung übernommen. Erst eine erfolgreich verlaufende Felduntersuchung führt zur endgültigen Feststellung der Wirksamkeit.

2. Anwendung von Schädlingsbekämpfungsmitteln

A. Der (ideale) Schädlingsbekämpfer

Sachkundig ist ein Schädlingsbekämpfungsbetreibender dann, wenn er in der Lage ist, mit geeigneten diagnostischen Mitteln Art und Stadien (Ei, Larve(n), Nympe(n), bzw. Puppe und Adulte) der auftretenden Spezies, Umfang und Lokalisation sowie den Sensibilitätsstatus der Population, z. B. eine Knock-down- oder eine Killresistenz zu eruieren und danach eine wirksame Formulierung (Präparat) sowie ein entsprechendes Ausbringungsgerät unter Berücksichtigung der Raumnutzungsweise, des -klimas, und der -ausstattung auszuwählen. Zur Auswahl eines effektiven Mittels sind ferner Kenntnisse über synergistische, substituierende und antagonistische Wirkungen der Wirkstoffe und der Synergisten erforderlich.

B. Schutz von anwendungsbetroffenen Dritten, von Haustieren und Materialien

Nicht vernachlässigt werden darf bei einer Schädlingsbekämpfungsaktion der ausreichende Schutz gegen die Kontamination der von der Mittelanwendung betroffenen Personen, Haustiere,

Lebensmittel, Futtermittel, Bedarfs- und Gebrauchsgegenstände. Besondere Bedeutung hat dieser Schutz in Gemeinschaftseinrichtungen und Kliniken, die von Kindern, Schwangeren, alten und kranken Menschen frequentiert werden.

Ein Schutz der von der Bekämpfung Betroffenen ist aber nur organisierbar, wenn die Formulierung und die Ausbringungsweise des Mittels, die ausgebrachten Mengen, vor allem das mitteltypische Ab- und Desorptionsverhalten der Bekämpfungszielfläche und die klimatischen Verhältnisse im Zielraum bekannt sind.

C. Wirkstoffe auf Oberflächen und in Raumluft

Desorbierende Wirkstoffe gelangen auf folgenden Wegen in die Raumluft:

- Verdampfung,
- Verräucherung,
- Verdampfung aus Mittelbelägen,
- Aufwirbelung belasteten Staubes.

Auf die behandelten Oberflächen im Raum gelangen sie durch

- den Niederschlag von insektizidem/akarizidem Dampf,
- das Absetzen von insektizidhaltigem Staub,
- die Desorption absorbierter Wirkstoffe.

Die Dauer des Übertritts von Wirkstoffen in die Raumluft bzw. auf die Raumbooberflächen ist u. a. abhängig von

- der Grundstabilität des Wirkstoffs,
- der Art der ausgebrachten Formulierung,
- dem Aufbringematerialtyp,
- Faktoren des Raumes (z.B. Temperatur, Feuchtigkeit).

Bestimmte Langzeitwirkstoffe können eine z. T. sehr hohe Stabilität auf einer Reihe von Materialien besitzen (z.B. Permethrin 1 Jahr, u. U. länger; Deltamethrin 1/2 Jahr, u. U. länger). Leider gibt es für die Bestimmung der Quantität der pro Zeiteinheit desorbierten Wirkstoffe keine erprobten Verfahren. Bei bestimmten Wirkstoffen wie Pyrethroiden bereitet selbst die qualitative Bestimmung noch immer erhebliche Schwierigkeiten, wie sich z. B. bei derartigen Untersuchungen an Schulen und Wohnungen und verschiedenen anderen entwesten Örtlichkeiten zeigte. Bisher ist nur das sehr hoch empfindliche Testfliegensystem des BGA (*Musca domestica*, Stamm LEI) durchweg erfolgreich als Ja-Nein-Bioindikator zur Überprüfung von Raumluft und Materialien eingesetzt worden.

D. Voraussetzungen für die Befallstilgung und Mitteleffekte

Die summarisch als insektizid bzw. akarizid bezeichnete Wirkung besteht häufig aus einer Kette von Einzeleffekten (z.B. Repellenteffekt, Nahrungsaufnahmeverweigerung, Knock-down-Effekt, Tötungseffekt, Unfruchtbarkeit, Insektenwuchsstörung). Wieviele dieser Effekte und wie stark sie zum Tragen kommen, hängt ferner von der Art, dem Stadium und daneben auch von der Stammeszugehörigkeit, dem Alter und dem Geschlecht der Gliedertiere, der Gesamtzusammensetzung (Formulierung) der Mittel, ihrer Ausbringungsweise und der klimatischen Situation am Anwendungsort ab.

Bevor eine sachgerechte Schädlingsbekämpfung durchgeführt werden kann, müssen erst die Befallsorte, die Art, die Stärke und die stadiale Zusammensetzung der Schädlingspopulation ermittelt werden. Als diagnostisches Verfahren bei einer solchen Untersuchung eignen sich gegen versteckt lebende Insekten spezifische Austreibesprays etwa mit niedrigem (1 %igem) Pyrethrumgehalt, RS-Bioallethrin, Kadethrin, Resmethrin, d-Prallethrin, d-Cyphenothrin und Propoxur jeweils ohne Synergist.

Um einen schnelleren Eintritt des Tötungseffekts zu erreichen und zum Schutz gegen eine Wiedererholung der Gliedertiere werden Knock-down-Wirkstoffe in insektizide und akarizide Zubereitungen einformuliert. Ein mangelhafter Bekämpfungserfolg muß nicht unbedingt das Ergebnis einer Resistenz gegenüber der Tötungskomponente eines Mittels sein, sondern kann auch eine Toleranz- oder Resistenzentwicklung allein gegenüber einzelnen Wirkeffekten, wie der Knock-down-Wirkung, darstellen. Die Tabelle 1 führt Beispiele für Knock-down-Wirkstoffe, ihre Zieltiergruppen und ihre Wirkstoffstärke auf.

E. Belastung der Umgebung

Als Belastungsquellen mit mäßigem Eintrag können unter anderem genannt werden

- Human- und Veterinärtherapie,
- private Entwesung (Haus, Garten, Geräte),
- Hygieneschädlingsabwehr,
- Zierpflanzenschutz,
- Teppichschutz (Struktur entscheidend),
- übriger Textilschutz (vor allem Importe),
- Tapeten-, Papierimprägnierung,
- Vorratsschutz.

Die Probleme durch die verstärkte Ausbringung von Entwesungsmitteln (vor allem solchen mit Langzeitwirkung) in Innenräumen werden wesentlich durch die fehlende Pflicht zur Aus- und Fortbildung der gewerblichen Bekämpfer auf diesem Feld verschärft. Der übliche Gewerbeschein reicht aus, um den Bekämpferberuf ausüben zu können. Aus- und Fortbildungsmöglichkeiten bietet in der notwendigen Breite nur der Deutsche Schädlingsbekämpfer-Verband (DSV) an. Sie zu besuchen oder gar eine erfolgreiche Teilnahme nachzuweisen ist für seine Mitglieder nicht Pflicht. Außerdem sind eine große Anzahl der Bekämpfer - bundesweit gibt es weit über 500 Betriebe - nicht Mitglied des Verbandes.

Die Innenraumbelastung durch Entwesungsmittel kommt aber nicht nur aus dem gewerblichen Bereich. Sie wird wesentlich durch die privaten Anwender bestimmt. Das gilt für den Haushalt, vor allem aber für den Lebensmittelbehandlungssektor und den Nutztierstall, z. T. selbst für den Krankenhaus- und den Gemeinschaftseinrichtungssektor. Die dort sich als Bekämpfer betätigenden Laien wenden sich meist erst dann an die Behörde oder an das einschlägige Gewerbe, wenn mehrere Mittel in massiver Dosierung versagt haben. Das heißt, wenn eine Resistenz vorhanden ist oder wenn aus Unkenntnis des Verhaltens und des Entwicklungszyklus der Schädlinge hohe Mengen an Mitteln in die Räume gelangt sind mit der Folge langer, massiver Desorption, jedoch ohne die Population zu tilgen.

Tab. 1: Wirkstoffe mit Knock-down-Effekt* (Beispiele)

Wirkstoff- gruppe	Wirkstoff	Hauptsächliche Indikation	Stärke der Wirkung
Tetramethrin	Insekten	sehr stark (Fliegen, Mücken, Schaben)	
	Kadethrin	Insekten (Fliegen, Mücken, Schaben)	sehr stark
Pyrethroide	Allethrin, S-Bio- allethrin u. RS-Bio- allethrin	Insekten (Fliegen, Mücken)	stark
	Pyrethrum	Insekten, Milben, Zecken	stark
	Cypermethrin	Insekten (stechende u. nichtstechende Viehfliegen)	mittelmäßig
	Cyfluthrin	Insekten (Mücken, Fliegen, Flöhe, Schaben, Käfer)	stark
	Fenfluthrin	Insekten (Mücken, Fliegen, Käfer)	stark
Carbamate	Propoxur	Spinnentiere (Milben, Zecken)	mittelmäßig
	Dioxacarb	Insekten (Schaben)	sehr stark

Variiert in Stärke und Zeit nach Formulierungsweise, insbes. Gebrauchskonzentration, sowie Spezies, z.T. auch nach Stamm

Wirkstoffe mit schnell eintretendem Knock-down-Effekt:

a) Fliegen: Kadethrin und Deltamethrin

b) Schaben: Pyrethrum, Propoxur und Dichlorvos

Quellen:

1. Eigene Prüfungen im Rahmen der Prüfungen nach § 10 c BSeuchG.

2. Aus: Hoffmann G: Prakt. Schädlingsbek. 36 (1984), 178-186, und Zbl. Bakt. Hyg., I Abt. Orig. B 180 (1985), 263-281.

Die mangelhafte Kenntnis der Probleme und Risiken der Schädlingsbekämpfung in Innenräumen durch die Vertreter nicht medizinisch oder veterinärmedizinisch geleiteter öffentlicher Einrichtungen wie Schulen, Kindergärten, Sendeanstalten, Wohnheime und Sportanlagen hat in Einzelfällen infolge der Nichtkonsultation der behördlichen Fachleute dazu geführt, daß Nutzer dieser Einrichtungen gesundheitliche (soweit bekannt reversible) Schäden durch desorbierte Langzeitmittel erlitten haben. Die Ursachen hierfür waren, soweit sich dies ermitteln ließ, hauptsächlich die falsche Mittelwahl, die Unkenntnis über den Staub als Vehikel für Pestizide, die mangelhafte Abschirmung und/oder die unsachgemäße Dekontamination. Auch die Dekontamination muß Fachkräften vorbehalten sein und darf keinesfalls Angestellten und Nutzern entwerter Einrichtungen übertragen werden.

Für dieses Referat verwendete Literatur

G. Hoffmann

Schädlingsbekämpfung in Lebensmittelbetrieben

Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Orig. B 180, 263-281 (1985)

G. Hoffmann

Schädlingsbekämpfung im Seuchen- und Hygienebereich - Mittel, Anwenderqualifikation, Vektoren und übertragbare Erreger -

Bundesgesundhbl. 29/6, 177-182 (1986)

G. Hoffmann

Probleme der Schädlingsbekämpfung in Innenräumen.

Bundesgesundhbl. 2/90, 55-59 (1990)

G. Hoffmann

Schadwirkungen durch tierische Gesundheitsschädlinge, Insektizide und Akarizide.

Allergieverursachung, sachgerechte Bekämpfung sowie Arbeits- und Betroffenen-schutzmaßnahmen.

Bundesgesundhbl. 12/92, 603-612 (1992)

Weiterführende Literatur

H. Rau, G. Hoffmann, M. Wagner

Tierexperimentelle Untersuchungen zur akuten Inhalationstoxizität von Imprägniersprays.
Bundesgesundhbl. 30/9, 301-306 (1987)

G. Hoffmann

Erfahrungen mit Pyrethrum-Produkten in Labor und Praxis
Bundesgesundhbl. 30/12, 431-434 (1987)

G. Hoffmann

Rechtliche Einordnung der Mittel zur Bekämpfung von Hygieneschäden sowie Prüfverfahren
gemäß § 10c Bundes-Seuchengesetz.
Der Prakt. Schädlingsbk. 6/88,131-137 (1988)

G. Hoffmann

Wirkungskomponenten von Insektiziden und Akariziden sowie ihre Bedeutung für die
Entwicklung und Anwendung von Entwesungs- und Ektoparasitenmitteln.
Tierärztl. Umschau 44,191-205 (1989)

G. Hoffmann

Erläuterungen zur 15. Ausgabe der Entwesungsmittel- und verfahrensliste nach § 10c Bundes-
Seuchengesetz.
Bekanntmachungen des BGA
Bundesgesundhbl. 11/89,500-501 (1989)

BGA

Liste der vom Bundesgesundheitsamt geprüften und anerkannten Entwesungsmittel und -
verfahren zur Bekämpfung tierischer Schädlinge ((Gliedertiere (Arthropoden))). Stand 1.8,89
Bundesgesundhbl. 11/89, 502-511 (1989)

G. Hoffmann

Fliegentest zur Feststellung von Mittelresten aus der Schädlingsbekämpfung.
Nachweise in der Luft und auf Oberflächen vor und nach Dekontaminationsmaßnahmen.
Bundesgesundhbl. 3/93, 94-97 (1993)

Umweltverhalten von Pyrethroiden

T. J. Class, PTRL Europe, Labor für Umwelt- und Pestizidchemie
Helmholtzstrasse 22; 89081 Ulm

Einleitung:

"All you ever wanted to know about pyrethroids but never had the time to look up in all the available literature"

hat John P. Leahey 1984 in Anlehnung an einen Woody Allen Filmtitel seinen Arbeitstitel im Vorwort des von ihm herausgegebenen Buches "The Pyrethroid Insecticides" bezeichnet. Das Buch enthält ausführliche Artikel über die Geschichte der Pyrethroide (Davis, 1985; siehe auch: Casida, 1980; Elliott, 1989 und 1990), über ihre Wirkungsweise oder "Mode-of-Action" (Miller und Salgado, 1985; hierzu auch: Casida, 1980 und 1990; Sattelle und Yamamoto, 1988), über die Toxizität gegenüber Säugetieren (Litchfield, 1985; hierzu auch: Bradbury und Coats, 1989; Ray, 1991), über Effekte in terrestrischen und aquatischen Umweltkompartimenten (Hill, 1985; siehe auch: Smith und Stratton, 1986), über Metabolismus und Abbau unter Umweltbedingungen (Leahey, 1985; ebenfalls: Casida, 1980; Chambers, 1980; Miyamoto, 1981; Bradbury und Coats, 1989) und über das Anwendungsmuster der Pyrethroide (Hervé, 1985).

Aufgrund der bis 1983 veröffentlichten Daten über die Risiken der Pyrethroide kommt Leahey zu dem Schluß

"...that the pyrethroids are a class of insecticides of great importance for the protection of man's crops and his health. The large differential toxicity to mammals and insects means that these compounds can be used safely by man to generate very unsafe conditions for insects. Pyrethroids also have very many of the properties required for a minimal deleterious effect on the environment, i.e., ready degradation in soil, virtually zero mobility in soil and rapid metabolism and excretion by animals. No insecticide is perfect, but the pyrethroids do come close."

Zur Relativierung seiner Schlußfolgerung sollte allerdings erwähnt werden, daß beim Bundesgesundheitsamt (BGA, Berlin, BRD) einige Meldungen im Zusammenhang mit Pyrethroid-Anwendungen registriert wurden. In etwa dreißig weiteren Fällen, darunter

einige mit dauerhaften Nervenschädigungen, werden Zusammenhänge mit Pyrethroid-Anwendungen vermutet (ARD, 1992; ZDF, 1992). Weitere von Pyrethroiden verursachte Vergiftungsfälle wurden von Ray (1991) aus der Literatur zusammengestellt.

Untersuchungen zum abiotischen Abbau von Pyrethroiden

Die natürlichen Pyrethrine und die frühen Pyrethroide sind photolabil und deshalb nicht für landwirtschaftliche Feldanwendungen geeignet. Die Photochemie der Pyrethroide beinhaltet den direkten Photoabbau durch Absorption von UV-Licht mit anschließender Isomerisierung oder mit Bindungsbruch und Folgereaktionen. Lichtinduzierter abiotischer Abbau (indirekter Photoabbau) erfolgt durch reaktive Spezies wie z.B. das troposphärische Hydroxylradikal, Ozon oder der molekulare Singulett-Sauerstoff, der von Photosensibilisatoren in Lösung oder auf Oberflächen gebildet wird. Die Untersuchungen zur Photochemie der Pyrethroide trugen wesentlich zur Entwicklung photostabiler Vertreter der Pyrethroide in den siebziger Jahren bei und ermöglichten damit deren Einsatz unter Freilandbedingungen.

Die Photochemie der Pyrethroide wurde von verschiedenen Autoren (Miyamoto, 1981; Ruzo, 1982, 1983 a und b; Leahey, 1985) zusammengefaßt. Sowohl für die photolabilen Pyrethroide als auch für die photostabileren Pyrethroide werden in Studien mit ^{14}C markierten Verbindungen eine große Anzahl von Photoprodukten nachgewiesen, wobei verschiedene Versuchsbedingungen oft zu unterschiedlichen Mengenverhältnissen führen.

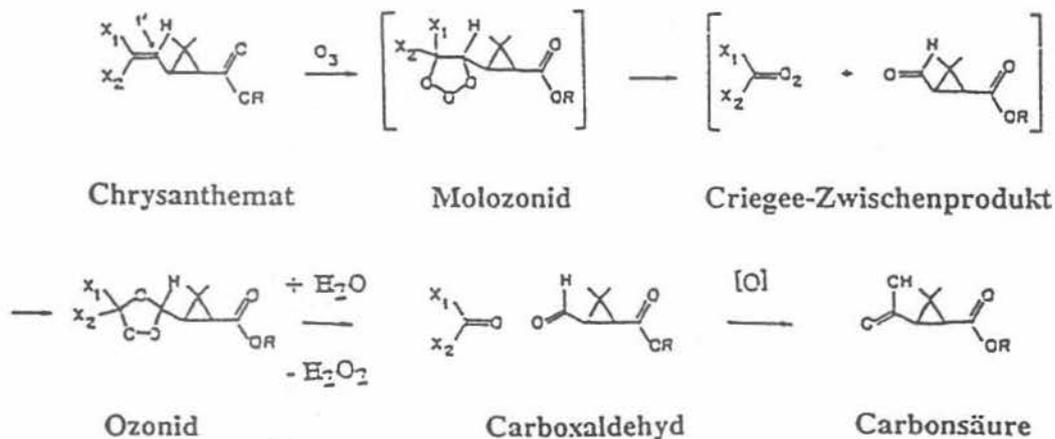
In den hier vorgestellten Arbeiten wurden mit Allethrin und anderen Chrysanthematen stellvertretend für die in Innenräumen verwendeten Pyrethroide, und mit Cypermethrin stellvertretend für die mengenmäßig wichtigsten Verbindungen sowohl Vertreter der photolabilen als auch der photostabilen Pyrethroide eingehend untersucht. Dabei sind wegen den unterschiedlichen Stabilitäten verschiedene Bedingungen eingesetzt worden: die Chrysanthemate wurden in Innenräumen dem abiotischen Abbau durch reaktive Spezies der Luft ausgesetzt (Class and Kintrup 1991; Class 1991), die sonnenlicht-induzierte Isomerisierung und der Abbau von Cypermethrin wurden nach dessen Anwendung im Wald verfolgt (Class 1992).

Abiotischer Abbau von Allethrin und anderen Chrysanthematen in Innenräumen.

Die Photochemie von Allethrin, den natürlichen Pyrethrinen und weiteren Chrysanthemat-Pyrethroiden (z.B. Tetramethrin, Resmethrin, Phenothrin, Cyphenothrin) untersuchten verschiedene Autoren (Ruzo *et al.*, 1980; Kimmel *et al.*, 1982). Man kann zwischen dem direkten Photoabbau durch Lichtabsorption und Isomerisierung oder Bindungsbruch, und

dem indirekten Photoabbau über die Reaktion mit reaktiven, durch Licht gebildeten Spezies unterscheiden.

In den von uns durchgeführten Untersuchungen zum Abbau der Chrysanthemate in Innenräumen ist der direkte Photoabbau wegen der Filterwirkung der Fenster zu vernachlässigen. Die mit Hilfe von GC-ECD und GC-MS beobachteten Transformationsprodukte werden damit durch Reaktionen mit den reaktiven Spezies der Innenraumluft gebildet. Allethrin-Anwendungen wurden mit einem kleinen elektrisch geheizten Verdampferplättchen in einem Raum von 50 m³ Inhalt und einer gesamten Oberfläche von etwa 160 m² durchgeführt. Die Konzentrationen von Allethrin in der Raumluft während und nach der Anwendung werden in Abbildung 1 a und b wiedergegeben. Allethrin schlägt sich auf den Raumbooberflächen nieder, wobei hier allerdings nach 12 h sein durch Oxidation der Doppelbindung und Verlust der (CH₃)₂C-Gruppe gebildetes Carboxaldehyd-Produkt überwiegt (Abbildung 1 c). Nach 36 h ist eine Abnahme auf etwa 10 % des ursprünglichen Wertes auf den Raumbooberflächen zu beobachten. Eine Abschätzung der Massenbilanz zeigt, daß nach einer zwölfstündigen Allethrin-Anwendung etwa noch 25 % des ausgebrachten Allethrins (insgesamt 30 mg) auf den Oberflächen vorhanden ist, der Rest (etwa 65 %) ist zum Carboxaldehyd umgewandelt worden. Noch 48 h nach Beginn der Elektroverdampfung sind etwa 7 % des ursprünglichen Allethrins als Carboxaldehyd auf Oberflächen nachzuweisen. Für die Bildung des Carboxaldehyds wird von Ruzo *et al.* (1986) folgendes Reaktionsschema der Ozonolyse vorgeschlagen:



Bei Innenraum-Sprayanwendungen wird eine rasche Deposition der Aerosoltröpfchen beobachtet. Dabei können relativ hohe Oberflächenbelegungen (bis zu $1000 \mu\text{g}/\text{m}^2$) auftreten. Die Abnahme der Oberflächenbelegung erfolgt bei den natürlichen Pyrethrinen und bei Tetramethrin in 24 - 48 h auf etwa ein Zehntel des ursprünglichen Wertes (Abbildung 1 d und e), allerdings werden auch hier intensive Signale für die entsprechenden Ozonolyse-Produkte mit GC-ECD und GC-MS beobachtet. Cyfluthrin (ein 4-Fluorbenzyl-Analoges des Cypermethrins), das ebenfalls Inhaltsstoff von Insektensprays ist, zeigt dem gegenüber nur eine kaum feststellbare Verringerung der Oberflächenbelegung selbst 60 h nach dem Sprayan, Abbauprodukte werden nicht beobachtet.

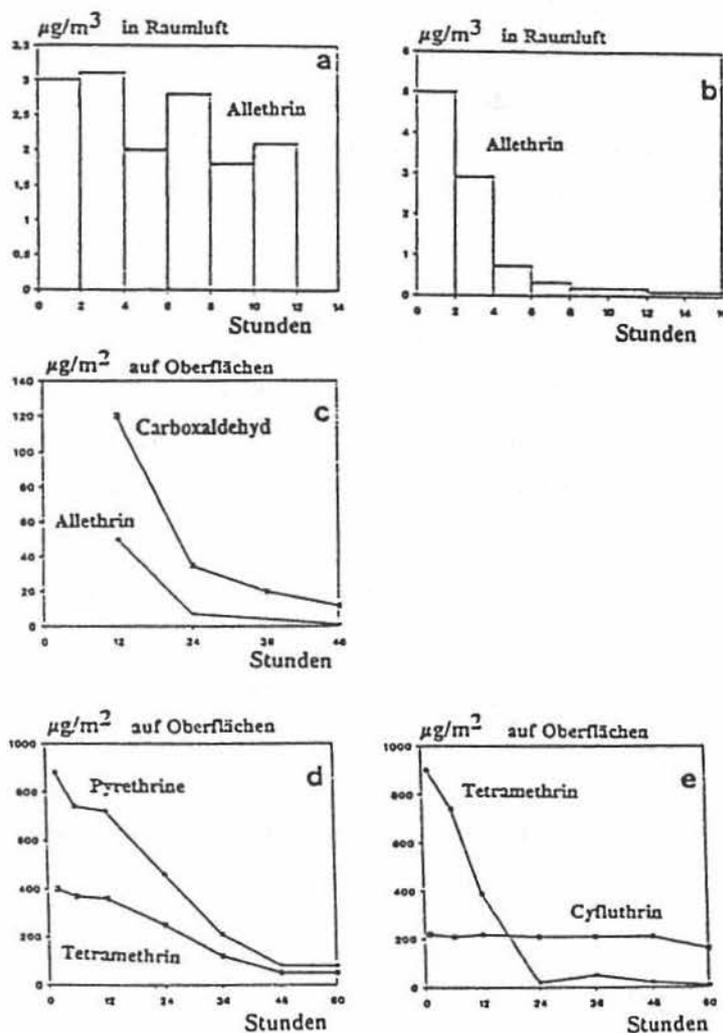
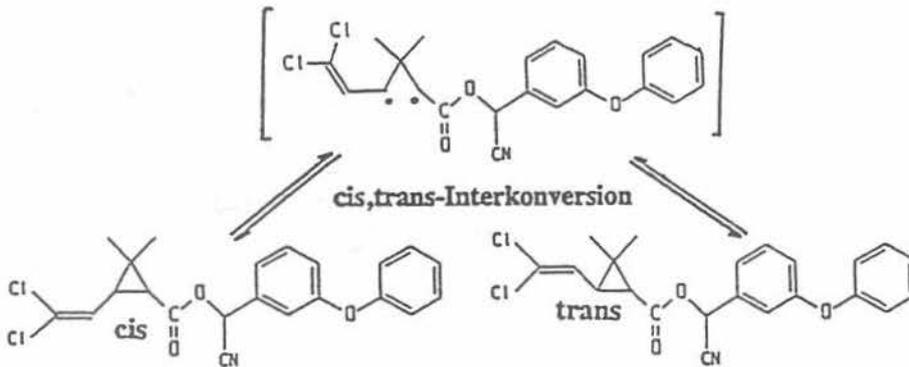


Abb. 1 a - e: Allethrin-Konzentrationen in Raumluf bei Elektroverdampfer-Anwendungen (a: 12 h, b: 4 h). Belegung von Raumboflächen durch Allethrin (*) und sein Abbauprodukt (o) nach der zwölfstündigen Anwendung (c). Abnahme der Oberflächenbelegung bei Pyrethrinen (*) und Tetramethrin (o) (d), und bei Tetramethrin (*) und Cyfluthrin (o) (e) nach Sprayexperimenten mit verschiedenen Insektensprays. (Weitere Erläuterung und experimentelle Bedingungen in Arbeit Nr. 8.)

Photoisomerisierung von Cypermethrin.

Phototransformationen von Cypermethrin umfassen Photoisomerisierung (cis,trans-Interkonversion), reduktive Dechlorierung, und Spaltung der Esterbindung mit Oxidation des Benzylkohlenstoffatoms zur 3-Phenoxybenzoesäure. Die Abnahme der Cypermethrin-Belegung von mit einer Formulierung (Ripcord) behandelten Fichtenstämmen im Laufe des Sommers wird für zwei Stammlagerstätten in Abbildung 2 wiedergegeben (Class 1992).



Die Photoisomerisierung von Cypermethrin und Alphamethrin ($[1R,cis,aS]$ - und $[1S,cis,aR]$ -Enantiomere des Cypermethrins) werden anhand der GC-ECD Diastereomerenmuster aufgezeigt. Ausgehend von einer gleichförmigen Isomerenverteilung im Cypermethrinstandard bildet sich nach einer einwöchigen Sonnenbestrahlung (etwa 70 h Sonnenlicht) ein Isomerenmuster, in dem das cis/trans Verhältnis etwa 0.7 zu 1 oder weniger beträgt (Abbildung 3 a). Die Photoisomerisierung der Alphamethrin-Enantiomere führt hauptsächlich zur Bildung der $[1R,trans,aS]$ - und $[1S,trans,aR]$ -Enantiomere, Isomerisierung am α -Kohlenstoffatom ist ebenfalls zu beobachten (Abbildung 3 b). Das Photoisomerisierungsmuster des Cypermethrins wird auch auf mit Cypermethrin behandelter Fichtenrinde und auf Blattproben, die von der Ripcord Formulierung benetzt wurden, beobachtet (Abbildung 3 c und d).

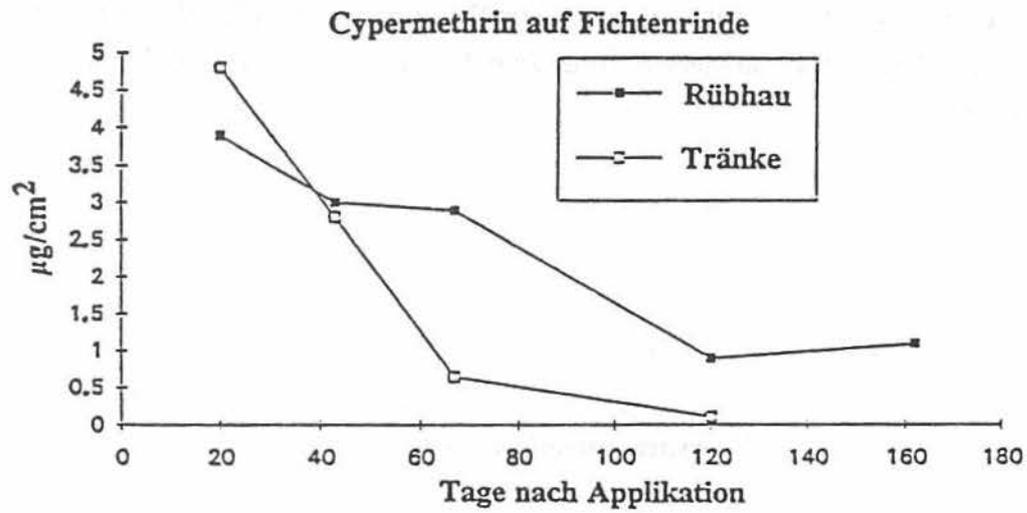


Abb. 2: Abnahme des Cypermethringehaltes auf Rindenproben von zwei verschiedenen Stammlagern. (Weitere Erläuterungen und experimentelle Bedingungen in Class 1992.)

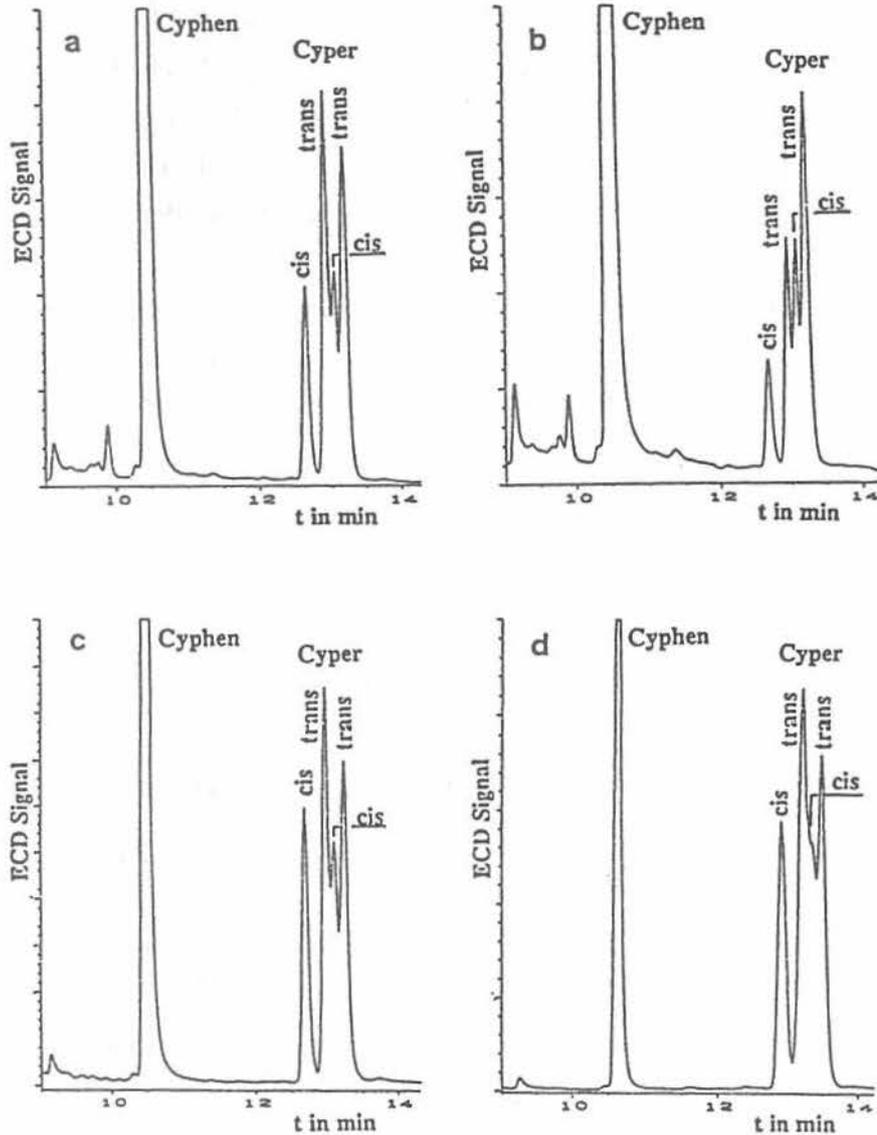


Abb. 3 a - c: GC-ECD Diastereomerenmuster von Cypermethrin (Cyper) (a) und Alphamethrin (b) nach einer einwöchigen Sonnenlichtexposition als dünne Oberflächenfilme (Cyphen: Cyphenothrin als interner Standard). Im unbelichteten Cypermethrin Standard sind alle vier GC-Peaks gleich hoch. Im unbelichteten Alphamethrin Standard tritt nur der dritte Peak auf. Cypermethrinmuster auf mit Ripcord behandelten Fichtenstämmen (c) und exponierten Laub- und Nadelproben (d) 3 Monate nach der Applikation von Cypermethrin im Wald. (Weitere Erläuterungen und experimentelle Bedingungen in Arbeit Nr. 13. GC-Peakabfolge der Cypermethrin-Enantiomerenpaare: 1. Peak: [1*R*,cis,a*R*] und [1*S*,cis,a*S*], 2. Peak: [1*R*,trans,a*R*] und [1*S*,trans,a*S*], 3. Peak: [1*R*,cis,a*S*] und [1*S*,cis,a*R*] (Alphamethrin), 4. Peak: [1*R*,trans,a*S*] und [1*S*,trans,a*R*].)

Untersuchungen zur Biotransformation von Pyrethrinen und Pyrethroiden

Der Mechanismus und die Geschwindigkeit, mit der eine Verbindung im Organismus metabolisiert und dabei detoxifiziert wird, bestimmen wesentlich die Giftigkeit. Die geringe orale Toxizität der Pyrethroide gegenüber Säugetieren (z.B. Ratten) hat ihre Ursache in deren Fähigkeit, die Ester beim ersten Durchgang durch die Leber ("first-pass" Detoxifikation) in die inaktiven Säuren und Alkohole zu spalten und diese entweder als Konjugate oder unverändert auszuscheiden. Deshalb ist die Toxizität der Pyrethroide höher, wenn die Wirkstoffe intravenös gegeben werden (Tabelle 1). Bei direkter Injektion von Deltamethrin, dem aktivsten Pyrethroid, ins Gehirn von Versuchstieren ist kein Unterschied mehr zwischen seiner Toxizität beim Säugetier und bei Insekten festzustellen. Eine Expositionsabschätzung für Menschen bei Anwendungen von Pyrethroiden in Innenräumen wurde von uns in Class und Kintrup (1991) durchgeführt.

Tab. 1: Akute Toxizitäten einiger Pyrethroide. LD 50 in mg/kg für Ratten bei intravenöser und oraler Dosierung nach einer Zusammenstellung aus der Literatur (Ray, 1991).

	LD 50, mg/kg	
	intravenös	oral
Allethrin	3.5	200
Bioallethrin	4	1030
Pyrethrin I	5	340
Pyrethrin II	1	>600
Resmethrin	165	1347
Tetramethrin	2.3	>400
Permethrin	>250	1500
Cyphenothrin	5	-
Cyfluthrin	5	-
Cypermethrin	55	900
Deltamethrin	2.3	52
Fenvalerat	75	450

Bei der Detoxifikation im Säugetierorganismus bilden die natürlichen Pyrethrine und (*S*)-Bioallethrin eine Ausnahme, hier überwiegen oxidative Transformationsprozesse gegenüber der Spaltung der trans-substituierten Cyclopropansäure-Ester. Diese Biotransformationen wurden von uns eingehend untersucht (Class und Casida, 1989; Class et al. 1990).

Beim landwirtschaftlichen Einsatz von Pyrethroiden (hauptsächlich Permethrin, Cypermethrin, Deltamethrin und Fenvalerat) werden die Wirkstoffe in

Anwendungsmengen von 10 - 100 g/ha (entspricht 1 - 10 mg/m² bzw. 0.1 - 1 µg/cm², oder dem oberen ppb Bereich) ausgebracht. Die Persistenz der Insektizide wird durch die Kombination von abiotischem und biotischem (mikrobiellem) Abbau bestimmt. Die Persistenz von Cypermethrin und seiner wichtigsten Abbauprodukte wurde isomerenselektiv in Class (1992) untersucht.

Expositionen bei Innenraumanwendungen.

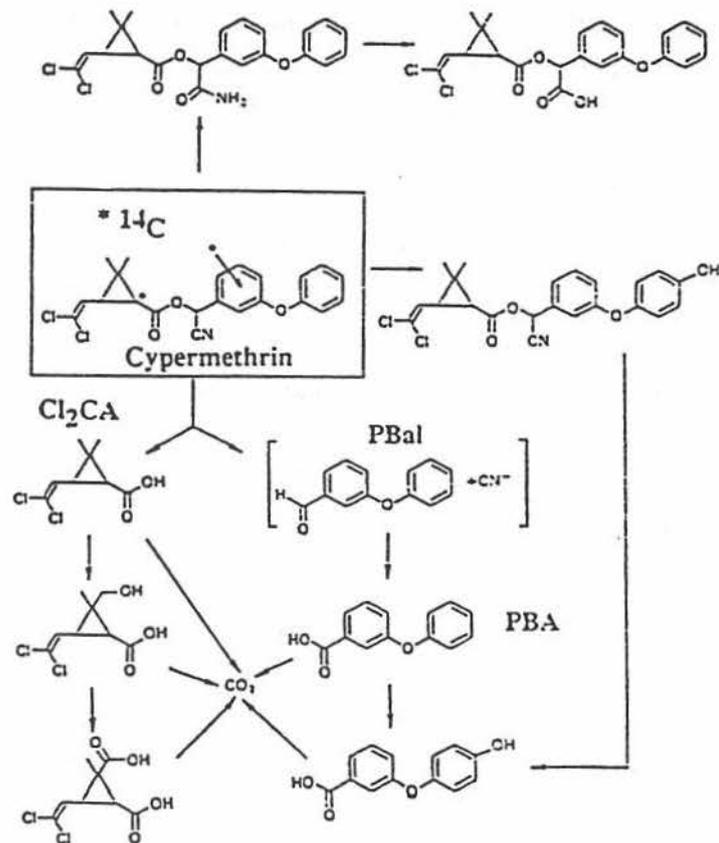
Wegen des Einsatzbereiches der Pyrethroide als Innenraum-Insektizide (u.a. Küchen, Kinder- und Krankenzimmer) kommen Bewohner der Räume in direkten Kontakt mit den Insektiziden, es ist deshalb mit einer bestimmten Exposition zu rechnen. Auf der Basis unserer Untersuchungen über die Innenraumbelastungen kann diese Exposition folgendermaßen abgeschätzt werden:

Über die Atemluft werden bei einer 12-stündigen Elektroverdampferanwendung etwa 15 µg Allethrin aufgenommen, über die Haut können bis zu 200 µg Allethrin und sein Ozonolyseprodukt von einem Erwachsenen resorbiert werden. Bei Insektenspray-Anwendungen werden in der ersten Stunde nach dem Sprayen etwa 20 µg der natürlichen Pyrethrine und bis zu 70 µg Tetramethrin in Aerosoltröpfchen eingeatmet, die Hautexposition kann bis zu 1000 µg in beiden Fällen betragen. Bei Fehlanwendungen und Mißachtung von Gebrauchsanweisungen können jedoch auch höhere Expositionen nicht ganz ausgeschlossen werden. In diesen Fällen treten dann auch verschiedene Symptome einer Pyrethroid-Belastung auf.

Bei den im Normalfall eingesetzten Mengen sollten keine akuten Gefährdungen von den Pyrethroiden ausgehen, allerdings werden in einigen Fällen Kopfschmerzen bzw. Migräne z.B. bei Elektroverdampfer-Anwendungen von Allethrin beobachtet. Auch das Auftreten des "Raynaud-Phänomen" bei der Anwendung von Pyrethrum-Pulver zeigt, daß die Pyrethrine und die Pyrethroide biologisch sehr aktive Wirkstoffe sind. Hier wird bei Hautkontakt mit einem Insektenpulver an den Fingern eine Durchblutungsstörung beobachtet, die durch das Zusammenziehen der Blutgefäße bei Einwirkung der Pyrethrine auf das vegetative Nervensystem hervorgerufen wird.

Mikrobieller Abbau von Cypermethrin in Waldboden

Der Abbau von Cypermethrin in Boden wurde von Roberts und Standen (1981) mit Hilfe von ¹⁴C markierten Wirkstoffen untersucht und ist in einem Schema von Leahey (1985) zusammengefaßt worden (* ¹⁴C markierte Kohlenstoffatome):



Neben Hydroxylierungen ist die Esterspaltung dabei der wichtigste mikrobielle Abbauprozess und resultiert in der entsprechenden Cyclopropan-carbonsäure (Cl_2CA) und dem 3-Phenoxybenzaldehyd (PBal), das nach weiterer Oxidation die 3-Phenoxybenzoesäure (PBA) ergibt.

Von uns wurde mit Hilfe von GC-ECD und GC-MS(EI) die Veränderung des Cypermethrin-Isomerenmusters und die Bildung der Abbauprodukte in Waldboden untersucht. Das Cypermethrin war als Ripcordformulierung auf gelagerte Fichtenstämme aufgebracht worden, dabei wurde auch der Waldboden unter den Stämmen mit Cypermethrin belastet. Es zeigt sich, daß im Boden die trans-Cypermethrin-Isomere schneller als die cis-Isomere abgebaut werden. Dies führt zur Veränderung des ursprünglich gleichmäßigen Isomerenmusters bei den von uns mit GC-ECD untersuchten Proben (Abbildung 4). Dabei war der Waldboden unter den gelagerten Stämmen keiner direkten Sonneneinstrahlung ausgesetzt, d.h. das von uns gefundene Isomerenmuster spiegelt fast reinen mikrobiellen Abbau im Boden wieder.

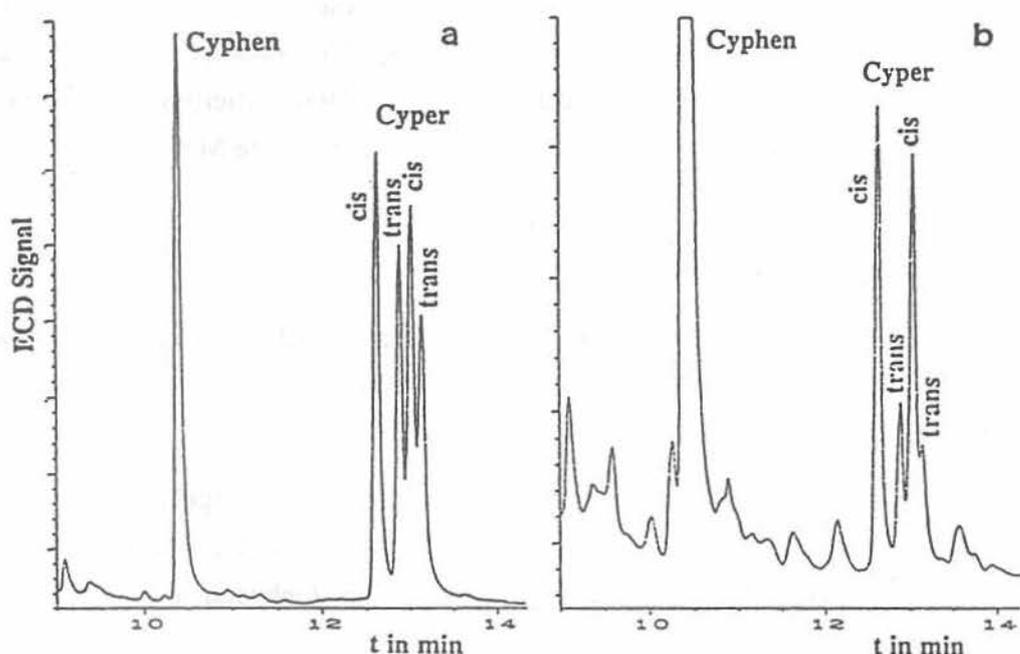


Abb. 4 a und b: GC-ECD Chromatogramme von Cypermethrin (**Cypher**) in Bodenextrakten von Waldboden, sieben Monate nach der Ripcord Applikation an Fichtenstämmen von zwei verschiedenen Lagerplätzen: Rübhau (**a**: 0.7 $\mu\text{g/g}$ Cypermethrin) und Tränke (**b**: 0.15 $\mu\text{g/g}$ Cypermethrin). (**Cyphen**: Cyphenothrin als interner Standard. Weitere Erläuterungen und experimentelle Details in Arbeit Nr. 13. GC-Peakabfolge der Cypermethrin-Enantiomerenpaare: 1. Peak: [1*R*,cis,a*R*] und [1*S*,cis,a*S*], 2. Peak: [1*R*,trans,a*R*] und [1*S*,trans,a*S*], 3. Peak: [1*R*,cis,a*S*] und [1*S*,cis,a*R*] (Alphamethrin), 4. Peak: [1*R*,trans,a*S*] und [1*S*,trans,a*R*].)

Ein möglicher enantioselektiver Abbau einzelner Cypermethrin-Isomere durch die Mikroorganismen des Waldbodens wurde mit Hilfe der enantioselektiven CSP-NP-HPLC auf einer chiralen Pirkle-Typ Phase untersucht. Die Bodenproben von den behandelten Stammlagern wurden auch auf die zu erwartenden Cypermethrin-Abbauprodukte 2,2-Dimethyl-3-(1,1-dichlorvinyl)-cyclopropansäure (**Cl₂CA**), 3-Phenoxybenzaldehyd (**PBal**) und 3-Phenoxybenzoesäure (**PBA**) mittels einer Kombination von Extraktion, Methylierung zum Cl₂CA-Methylester (**Cl₂CAMe**) bzw. zum PBA-Methylester (**PBAMe**), Säulenchromatographie auf Florisil und GC-MS mit EI Ionisierung untersucht. Bei der Überprüfung der Methode stellte es sich allerdings heraus, daß in unbehandelten Bodenproben, zu denen vor der Extraktion Cyphenothrin und Cypermethrin zugegeben wurde (je 0.2 $\mu\text{g/g}$), nach den einzelnen Verfahrensschritten Spuren von PBal und von Cl₂CAMe und PBAMe mit Ausbeuten von 0.2 - 0.4 % nachgewiesen werden. In den Bodenextrakten von dem mit Ripcord behandelten und gealterten Waldboden werden die Metabolite jedoch in zwei- bis

zehnfach höheren Mengen gefunden. Die Aussagekraft dieser Analysen werden jedoch durch die nicht vollständig auszuschließende Bildung der Abbauprodukte aus den Cypermethrin-Rückständen während der Aufarbeitung und Derivatisierung eingeschränkt und benötigen noch eine weitere Bestätigung durch eine modifizierte Methode.

Zusammenfassung und Diskussion

Die hier vorgestellten Arbeiten lassen sich in Bezug auf Untersuchungen von Innenraumbelastungen im Rahmen eines Umweltsurveys folgendermaßen zusammenfassen:

Photolabile Pyrethroide werden auch in Innenräumen relativ schnell abgebaut. Hier ist bei den Chrysanthematen (z.B. Allethrin, Tetramethrin, Cyphenothrin, Pyrethrine usw.) eine Oxidation der Doppelbindung mit Bildung von Carboxaldehyden die vorwiegend beobachtete abiotische Abbaureaktion.

Demgegenüber kann bei Pyrethroiden, die wegen ihrer verbesserten Persistenz auch in der Landwirtschaft eingesetzt werden, (z.B. Permethrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Cyfluthrin usw.) von einer langen Verweilzeit in Innenräumen ausgegangen werden. In Innenräumen findet einmal kein direkter Photoabbau durch intensives Sonnenlicht statt, Biotransformationen können nicht im gleichen Maße wie z.B. in Pflanzen oder im Ackerboden ablaufen, eine Verflüchtigung über die Gasphase geht wegen den geringen Dampfdrücken nur langsam vonstatten, und eine Verdünnung über Staubtransport ist nicht effektiv genug, um kurzfristig zu einer Verminderung der Innenraumbelastung zu führen.

Eine Untersuchung von Staubproben aus Haushalten auf die stabileren Pyrethroide scheint geeignet, eine Aussage über eine repräsentative Belastung der Bundesbürger durch Pyrethroide in Innenräumen zu erhalten.

Literatur

(Weitere Literaturstellen zu den einzelnen Untersuchungen sind in den Arbeiten von Class et al. aufgeführt.)

ARD, 1992. Fernsehsendung Bilder aus der Wissenschaft vom 19. Januar.

Bradbury S.P. und J.R. Coats, 1989. Comparative Toxicology of the Pyrethroid Insecticides. *Rev. Environ. Contam. Toxic.* **108**, 134 - 177.

Casida, J.E. 1980. Pyrethrum Flowers and Pyrethroid Insecticides. *Environmental Health Perspectives* **34**, 189-202.

Casida, J.E. 1990. Pesticide Mode of Action: Evidence for and Implications of a Finite Number of Biochemical Targets. In: J.E. Casida (Ed.) *Pesticides and Alternatives*. Elsevier Science Publ., Amsterdam. S. 11 - 22.

Chambers, J. 1980. An Introduction to the Metabolism of Pyrethroids. *Residues Reviews* **73**, 101 - 124.

Chapman, J.R. 1985. *Practical Organic Mass Spectrometry*. Wiley & Sons, New York.

Class, T.J., J.E. Casida. 1989. HRGC-MS Studies on the Microsomal Oxidase Metabolites of the Pyrethroid Insecticide (S)-Bioallethrin. *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **333**, 743 - 744.

Class, T.J., T. Ando, J.E. Casida. 1990. Pyrethroid Metabolism: Microsomal Oxidase Metabolites of (S)-Bioallethrin and the Six Natural Pyrethrins. *J. Agric. Food Chem.* **38**, 529 - 537.

Class, T.J. 1991. Optimized Gas Chromatographic Analysis of Natural Pyrethrins and Pyrethroids. *J. High Res. Chromatogr.* **14**, 48-51.

Class, T.J., J. Kintrup. 1991. Pyrethroids as Household Insecticides: Analysis, Indoor Exposure and Persistence. *Fresenius' J. Anal. Chem.* **340**, 446-453.

Class, T.J. 1991. Determination of Pyrethroids and Their Degradation Products in Indoor Air and on Surfaces by HRGC-ECD and HRGC-MS(NCI). *J. High Res. Chromatogr.* **14**, 446 - 450.

Class, T.J. 1992. Gas Chromatographic and Mass Spectrometric Studies on Pyrethroid Photo- and Biotransformation. *Fresenius' J. Anal. Chem.* **342**, 805 - 808.

Class, T.J. 1992. Environmental Analysis of Cypermethrin and Its Degradation Products After Forestry Applications. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* Zur Veröffentlichung angenommen.

Davis, J.H. 1985. The Pyrethroids: An Historical Introduction. In: J.P. Leahey (Ed.) *The Pyrethroid Insecticides*. Taylor & Francis, London. S. 1 - 41.

Elliott, M. 1989. The Pyrethroids: Early Discovery, Recent Advances and the Future. *Pesticide Sciences* **27**, 337 - 351.

- Elliott, M. 1990. Pyrethroid Insecticides and Human Welfare. In: J.E. Casida (Ed.) *Pesticides and Alternatives*. Elsevier Science Publ. Amsterdam. S. 345 - 355.
- Hervé, J.J. 1985. Agriculture, Public Health and Animal Usage. In: J.P. Leahey (Ed.) *The Pyrethroid Insecticides*. Taylor & Francis, London. S. 343 - 425.
- Hill, J.R. 1985. Effects on Non-Target Organisms in Terrestrial and Aquatic Environment. In: J.P. Leahey (Ed.) *The Pyrethroid Insecticides*. Taylor & Francis, London. S. 151 - 262.
- Kimmel, E.C., J.E. Casida, und L.O. Ruzo, 1982. Identification of Mutagenic Photoproducts of the Pyrethroids Allethrin and Terallethrin. *J. Agric. Food. Chem.* **30**, 623 - 626.
- Leahey J.P. 1985. Metabolism and Environmental Degradation. In: J.P. Leahey (Ed.) *The Pyrethroid Insecticides*. Taylor & Francis, London. S. 263 - 342.
- Litchfield, M.H. 1985. Toxicity to Mammals. In: J.P. Leahey (Ed.) *The Pyrethroid Insecticides*. Taylor & Francis, London. S. 99 - 150.
- Miller, T.A. und V.L. Salgado, 1985. The Mode of Action of Pyrethroids on Insects. In: J.P. Leahey (Ed.) *The Pyrethroid Insecticides*. Taylor & Francis, London. S. 43 - 97.
- Miyamoto J. 1981. The Chemistry, Metabolism and Residue Analysis of Synthetic Pyrethroids. *Pure & Appl. Chem.* **53**, 1967 - 2022.
- Ôi, N., H. Kitahara, und R. Kira, 1990. Enantiomer Separation of Pyrethroid Insecticides by High-Performance Liquid Chromatography with Chiral Stationary Phases. *J. Chromatogr.* **551**, 441 - 450.
- Papadopoulou-Mourkidou, E. 1988. Recent Advances in pyrethroid Determination. In: *Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators*, Vol. XVI, Ch. 10. Academic Press, New York. S. 179 - 206.
- Ray, D.E. 1991. Pesticides Derived from Plants and other Organisms. In: Hayes, W.J. und E.R. Lans (Ed.) *Handbook of Pesticide Toxicology*, Vol. 2. Academic Press, New York. S. 585 - 636.
- Roberts, T.R. und M.E. Standen, 1981. Further Studies of the Degradation of the Pyrethroid Insecticide Cypermethrin in Soil. *Pestic. Sci.* **12**, 285 - 296.
- Ruzo, L.O., L. Gaughan, und J.E. Casida, 1980. Pyrethroid Photochemistry: (S)-Bioallethrin. *J. Agric. Food Chem.* **28**, 246 - 249.
- Ruzo, L.O. 1982. Photochemical Reactions of the Synthetic Pyrethroids. In: D.H. Hutson and T.R. Roberts (Eds.) *Progress in Pesticide Biochemistry*, Vol. 2. Wiley & Sons, New York. S. 1 - 33.
- Ruzo, L.O. 1983a. Photooxidation Reactions of Pyrethroid Insecticides. In: J. Miyamoto et al. (Ed.) *IUPAC Pesticide Chemistry, Human Welfare and the Environment*. Pergamon Press, Frankfurt. S. 201 - 206.

- Ruzo, L.O. 1983b. Photodegradation of Pesticides in Solution: Isomerization Dehalogenation and Ester Cleavage Reactions of The Pyrethroid Insecticides. In: J. Miyamoto *et al.* (Ed.) *IUPAC Pesticide Chemistry, Human Welfare and the Environment*. Pergamon Press, Frankfurt. S. 311 - 316.
- Ruzo, L.O., E.C. Kimmel und J.E. Casida, 1986. Ozonides and Epoxides from Ozonization of Pyrethroids. *J. Agric. Food Chem.* **34**, 937 - 940.
- Sattelle, D.B. und D. Yamamoto, 1988. Molecular Targets of Pyrethroid Insecticides. *Advances in Insect Physiology* **20**, 147 - 213.
- Smith T.M. und G.W. Straton, 1986. Effects of Synthetic Pyrethroid Insecticides on Nontarget Organisms. *Residue Reviews* **97**, 93 - 120.
- ZDF, 1992. Fernsehsendung: Vorsicht Kammerjäger! Von Kakerlaken und chemischen Keulen. 3. April.

Analytische Bestimmung von Cyfluthrin in Raumluf und Staubsediment und biologische Prüfung der Raumluf- und Oberflächenkonzentration nach praxisgerechter Anwendung von Solfac[®] flüssig.

R. Pospischil (1); K. Riegner (2), R. Sonneck (1)

(1) BAYER AG; Geschäftsbereich Veterinär, Institut für Parasitologie

(2) BAYER AG; Geschäftsbereich Pflanzenschutz,
Institut für Produktinformation und Rückstandsanalytik

Zusammenfassung

In einem Innenraum wurde der Cyfluthrin-Gehalt der Raumluf und des Staubsedimentes nach praxisgerechter Applikation von Solfac[®] flüssig bestimmt. Zusätzlich wurden die Auswirkungen des Aufheizens des Raumes sowie der Ventilation der Raumluf auf den Cyfluthrin-Gehalt der Raumluf und des Staubsedimentes untersucht.

Cyfluthrin konnte hierbei nur direkt nach der Applikation und vor der Lüftungsphase in der Raumluf mit einer Konzentration von etwa 20,5 µg/m³ nachgewiesen werden. Die anfänglich gemessenen Wirkstoffgehalte (673 mg/kg bzw. 224 µg/m²) im Staubsediment auf dem Teppichboden (behandelter Randbereich) nahmen während des Versuches deutlich ab (10,2 mg/kg bzw. 4,4 µg/m²). Der tägliche "Niederschlag" im Staubsediment betrug etwa 0,4 bis 0,5 µg Cyfluthrin / m² und Tag.

Zusätzlich zu den analytischen Messungen wurden Fliegen des normalsensiblen *Musca domestica* Stammes WHO-N in Körbchen und auf Glasplatten in dem Versuchsraum exponiert. Geringe Auswirkungen einer Kontamination der Raumluf bzw. des Staubsedimentes durch Cyfluthrin konnten nur am Behandlungstag und nach Anstellen der Heizung beobachtet werden.

1. Einleitung

Pyrethroide leisten einen wichtigen Beitrag bei der Bekämpfung von Schädlingen in Innenräumen. Prüfungen der Kontamination der Raumluft bzw. von Staubproben nach einer kontrollierten Schädlingsbekämpfung wurden noch nicht in ausreichendem Maße durchgeführt (1). Neben analytischen Methoden erwiesen sich Pyrethroid-sensible Stämme der großen Stubenfliege *Musca domestica* als geeignete Bioindikatoren für evtl. Belastungen der Raumluft (2; 3).

Nach praxisgerechter Ausbringung von Solfac[®] flüssig in einem Innenraum wurden biologische Prüfungen mit Fliegen (*Musca domestica*; Stamm WHO-N) und analytische Untersuchungen der Raumluft und des Staubsedimentes durchgeführt. Ziel des insgesamt in drei aufeinanderfolgende Teile gegliederten Versuches war die Erfassung möglicher Wirkstoffkonzentrationen in Luft und Sediment unter Berücksichtigung einer Aufheizphase des Raumes und Einfluß zusätzlicher Luftverwirbelung der Raumluft. Die analytischen Ergebnisse werden mit den Resultaten der parallel stattgefundenen biologischen Prüfung verglichen.

2. Methode

2.1 Versuchsraum

Die Versuche wurden bei BAYER in D-40789 Monheim in der Zeit vom 14. Mai bis zum 15. Juni 1993 durchgeführt. Als Versuchsraum diente ein Besprechungsraum, mit folgenden Dimensionen:

Grundfläche:	27,5 m ²
Höhe:	3,1 m
Volumen:	85,7 m ³

Der Raum ist mit Teppichboden (Teppichart: Filz) ausgelegt, die Wände sind nicht tapeziert, aber gestrichen. An der Südseite befindet sich ein Fenster mit einer Gesamtfläche von ca. 5,5 m². Der Raum war während des Versuches nicht zwangsbe- bzw. entlüftet. Die Fenster blieben während des Versuches und 24 Stunden vor der Applikation geschlossen. Der Raum wurde während des Versuches und 11 Tage vor der Applikation weder gereinigt noch von nicht autorisierten Personen betreten. Nach Betreten wurden die Türen sofort geschlossen. Der Versuchsraum wurde während des 1. Versuchsteils durch die installierte Heizung geheizt (Heizkörper unterhalb der Fenster), wobei Temperaturen im Bereich von 21°C - 24°C und relative Luftfeuchten von 48 - 62 % erreicht wurden. Temperaturen und Luftfeuchte wurden während des Versuches festgestellt und dokumentiert. Die Lüftungsschlitze der abgehängten Decke wurden während des Versuches

mit Klebeband abgedichtet. Im 2. Versuchsteil wurde eine elektrische Zusatzheizung installiert, wodurch Raumtemperaturen von 27°C - 28°C und rel. Luftfeuchten von 36% - 47% erreicht wurden. Im 3. Versuchsteil wurde die Raumluft bei unveränderter Temperatur und rel. Luftfeuchten von 30% - 43% durch zusätzlich eingestellte Ventilatoren verwirbelt. Ein vergleichbarer Raum, der nicht mit Solfac[®] flüssig behandelt wurde, wurde als Kontrolle der biologischen Prüfungen (und der Luftanalytik) in gleicher Weise aufgeheizt und ventiliert.

2.2 Prüfformulierung

Name des Präparates: Solfac[®] flüssig = Solfac[®] EW

Wirkstoffgehalt des Präparats: Cyfluthrin 5 %

Aufwandmenge pro m ² :	Spritzbrühe	:	50 ml
	Formulierung	:	400 mg
	Active ingredient:	:	20 mg

Solfac[®] flüssig wurde gemäß Gebrauchsanweisung im Verhältnis 1 : 125 mit Wasser abgemischt.

2.3 Applikation

Die Behandlung wurde mit einer Holder Rückenspritze ("Planta 5") und Holder "Mercur"-Düse (Düsenbohrung = 1,5 mm / Spritzwinkel ca. 65°) durchgeführt. Der Druck betrug bei der Flächenbehandlung ca. 3 bar. Der Spritzdruck wurde über Atemluftflaschen reguliert.

Folgende Flächen wurden besprüht:

Kanten zwischen Fußboden und Wänden.

Kanten zwischen Decke und Wänden.

Kanten zwischen den Wänden.

Auf beiden Seiten der Kanten wurden ca. 30 cm besprüht. Die Summe der Kantenlängen betrug ca. 70 m. Die behandelte Fläche betrug somit ca. 42 m².

Das zur Behandlung erforderliche Volumen der Spritzbrühe lag bei 2,1 L.

Einrichtungsgegenstände, die nicht vom Spritznebel getroffen werden sollten, wurden aus dem Raum entfernt.

Die Behandlung wurde am Dienstag dem 25.05.1993 in der Zeit von 7:50 bis 8:00 durchgeführt. In der Zeit von 10:00 bis 11:00 wurde der Raum durch Öffnen der Fenster und der Tür gelüftet.

2.4 Analytik

Hinweise zur Probennahme für die analytischen Bestimmungen (5) können der Zusammenstellung in Abbildung 1 und den Skizzen in Abbildung 2-4 entnommen werden.

2.5 Biologische Prüfung

Die biologische Prüfung der Raumluft und Oberflächenkonzentration des Cyfluthrin erfolgte in Anlehnung an eine von Prof. Hoffmann (Institut für Boden-, Wasser- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes) beschriebene Methode (2; 3). Der in den Arbeiten verwendete normalsensible *Musca domestica* Stamm "Leiden" entspricht in seiner Empfindlichkeit gegenüber Pyrethroiden dem in dieser Studie verwendeten Stamm WHO-N (4).

3. Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse

3.1 Raumluftmessungen

Cyfluthrin war nur direkt nach der Applikation und vor der Lüftungsphase in Luft nachweisbar. Die durchschnittliche Luftkonzentration betrug $(20,5 \pm 2,5) \mu\text{g a.i./m}^3$ Luft, wobei kein Konzentrationsunterschied bei Probennahmen an verschiedenen Positionen im Versuchsraum zu beobachten war. Nach einer einstündigen Lüftungsphase (2 Stunden nach der Applikation) war Cyfluthrin in Luft nicht mehr nachweisbar ($<0,1 \mu\text{g/m}^3$). Auch das spätere Aufheizen des Raumes und Ventilation der Raumluft führten nicht zu nachweisbaren Cyfluthrinkonzentrationen in Luft (Tabelle 1).

3.2 Staubsediment auf dem Teppichboden

Die Ergebnisse zeigen, daß sich der auf dem Teppichboden auf beweglichen (absaugbaren) Staubteilen (-fasern) befindliche Wirkstoff Cyfluthrin in einem Zeitraum von 15 Tagen nach Applikation durch Luftkonvektion im Raum verteilt. Dies führt zu einer deutlichen Abnahme der Konzentrationen im behandelten Randbereich von ursprünglich 673 mg/kg (entsprechend $224 \mu\text{g/m}^2$) auf 10,2 mg/kg (entsprechend $4,4 \mu\text{g/m}^2$). Im gleichen Zeitraum steigen die Konzentrationen in der nicht behandelten Raummitte geringfügig von ursprünglich 10,4 mg/kg (entsprechend $2,1 \mu\text{g/m}^2$) auf 24,2 mg/kg (entsprechend $3,4 \mu\text{g/m}^2$) an (Tabelle 2; 3).

Abbildung 5a - 5d veranschaulichen den zeitlichen Verlauf der Cyfluthrinkonzentration im Sediment.

3.3 Staubsediment auf Glasplatten

Die Glasplatten wurden auf Tischen und auf dem Fußboden ausgelegt. Die Ergebnisse zeigen keine signifikanten Unterschiede der Cyfluthrinkonzentrationen in Tisch- bzw. Bodenhöhe. Die Analysenresultate (durchschnittlich $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^2$) liegen in gleichen Größenordnungen wie die Ergebnisse der Teppichbodensedimentanalysen der Proben aus der Raummitte. Da die Platten nach der Behandlung mit Solfac[®] flüssig ausgelegt worden sind, kann aus diesen Werten der tägliche Wirkstoffniederschlag ermittelt werden (Tabelle 4a - 4c; 5).

Abbildung 6 zeigt, daß sich der durchschnittliche tägliche "Niederschlag" während des Versuchszeitraumes von 21 Tagen geringfügig von etwa $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^2$ auf $0,4 \mu\text{g}/\text{m}^2$ erniedrigt.

Über die Bedeutung dieser Ergebnisse gibt Abbildung 7 Auskunft.

3.4 Biologische Prüfungen

Die in Körbchen gekäfigten Fliegen zeigten nur am Tag der Applikation nach der Lüftung eine erhöhte Mortalität gegenüber der unbehandelten Kontrolle. An den folgenden drei Tagen wurden keine Unterschiede mehr gegenüber dem unbehandelten Kontrollraum festgestellt. Eine durch das Aufheizen des Raumes bedingte Aufwirbelung des Staubes übte keinen Einfluß auf die Mortalität der Tiere aus. Gleiches gilt für die nachfolgend durchgeführte Ventilation der Raumluft.

In Gazeringe auf Glasoberflächen gekäfigte Fliegen zeigten ebenfalls nur am Behandlungstag eine erhöhte Mortalität, die aber 65 % nicht überstieg. Zum Beginn des Aufheizens (03.06.) lag die Abtötung mit 41 % oberhalb der unbehandelten Kontrolle. Die nachfolgende Ventilation der Raumluft übte keinen Einfluß auf die Fliegen aus.

Die relativ hohe Mortalität der Fliegen in dem unbehandelten Kontrollraum nach 24 Stunden Exposition kann auf die hohen Temperaturen und die niedrige relative Luftfeuchte während des Versuchszeitraumes zurückgeführt werden.

Geringe Auswirkungen einer Kontamination der Raumluft durch Cyfluthrin auf den normalsensiblen *Musca domestica* Stamm WHO-N sind damit nur am Behandlungstag und nach Anstellen der Heizung sichtbar.

Literatur

- (1) Krause et al, 1990
Wohn-Innenraum: Spurenelemente im Hausstaub
Deskription der Spurenelementgehalte im Staub (Staubniederschlag, Konzentration im Hausstaub) der Haushalte einer repräsentativen Stichprobe der Allgemeinbevölkerung in der Bundesrepublik Deutschland 1985/86.
In: Messung und Analyse von Umweltbelastungsfaktoren in der Bundesrepublik Deutschland; Umwelt-Survey WaBoLu/ November 1990; Bd. III a; BGA Berlin, 18 pp

- (2) Hoffmann, G., 1990
Probleme der Schädlingsbekämpfung in Innenräumen
Bundesgesundheitsblatt 2, (55-59)

- (3) Hoffmann, G., 1993
Fliegentest zur Feststellung von Mittelresten aus der Schädlingsbekämpfung - Nachweis in der Luft und auf Oberflächen vor und nach Dekontaminationsmaßnahmen
Bundesgesundheitsblatt 3, (94-97)

- (4) Pospischil, R., 1990
Vergleich der normalsensiblen *Musca domestica* Stämme WHO (N) und Leiden (BGA-Berlin).
BAYER AG; Interner Bericht

- (5) Riegner, K. 1992
Methode zur Bestimmung von Cyfluthrin in Luft
BAYER AG; Methode Nr. 00309

- (6): Anonym, 1993
Textile Bodenbeläge für Allergiker? -Zur Interpretation deskriptiver Daten
Bekanntmachung des BGA
Bundesgesundhbl. 10/93; (440)

- (7): Tomingas, R.; Yash, P. , 1990
Schadstoffe in Wohnungen mit und ohne Gasanlagen
Staub - Reinhaltung der Luft 50, (391-394)

- (8): Müller, J. , 1991
Innen- und Außenluftmessungen an einer innerstädtischen Hauptverkehrsstraße
Staub - Reinhaltung der Luft 51 (147-154)
- (9) Pauluhn, J., 1992
FCR 1272 (Cyfluthrin); Toxikologische Bewertung der Gesundheitsgefährdung bei Aufnahme über den
Respirationstrakt.
BAYER AG; Interner Bericht

Bestimmung von Cyfluthrin in:

1) Raumluf

Probennahme durch Ansaugen von Raumluf und Adsorption des Wirkstoffes (gasförmig) auf TENAX (Sammelröhrchen) bzw. Abscheidung von Partikeln im Sammelsystem.

Die Ansauggeschwindigkeit von ca. 125 cm/sec. (2 L/min.) bedingt eine Größenselektion auf Teilchen mit einem Durchmesser von kleiner ca. 50 µm. Diese Probennahme ist aber relevant für die Beurteilung der inhalatorischen Exposition eines Menschen.

2) Staubsediment auf Teppichboden

Probennahme durch Staubsauger. Gewicht der Staubprobe feststellen. Extraktion des Wirkstoffes aus einem Staubaliquot.

Es werden somit nur die absaugbaren Anteile, nicht die reale Flächenkonzentration erfaßt. Nur absaugbare Teile (bzw. Anteile hiervon) sind durch Luftthermik beweglich und somit relevant für die Beurteilung der Raumluf.

3) Staubsediment auf Glasplatten

Nach der Applikation und Lüftungsphase wurden Glasplatten ausgelegt. Das Staubsediment konnte nicht ausgewogen werden. Die Platten, mit denen nur Sediment erfaßt wurde, wurden jeweils vor dem Staubsaugen entnommen. Sie dienten als Vergleich für die biologischen Versuche.

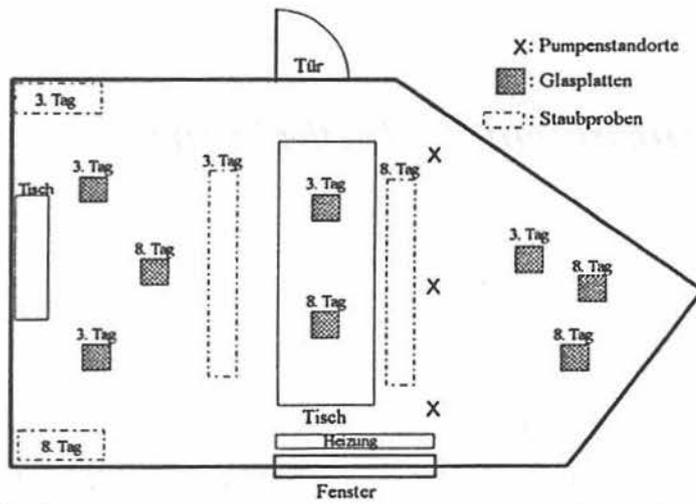


Abb. 2 Erster Versuch: Ohne Zusatzheizung (21-24 °C)

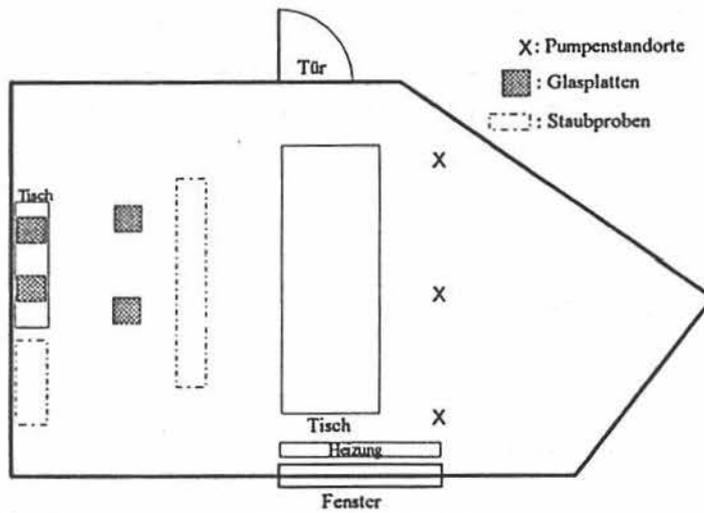


Abb. 3 Zweiter Versuch: Mit Zusatzheizung (27-28 °C)

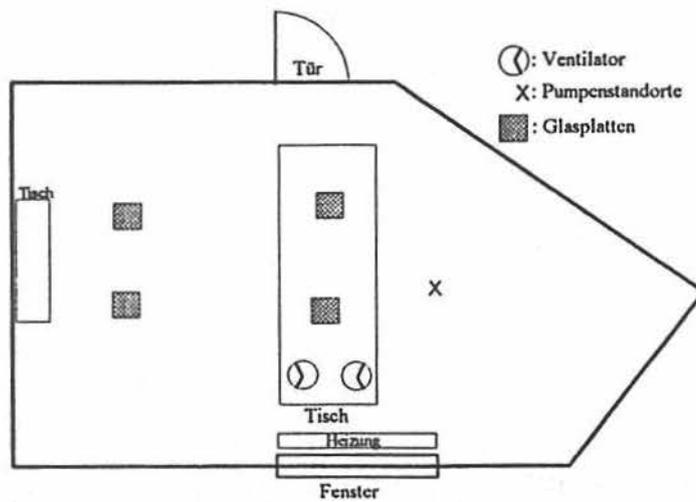


Abb. 4 Dritter Versuch: Mit Zusatzheizung/Ventilation

Cyfluthrinbestimmung in Raumluft

Cyfluthrin wurde durch Sammeln von Raumluft über TENAX-Sammelröhrchen, anschließender Extraktion des Wirkstoffes, Extraktreinigung und gaschromatographischer Analyse mittels ECD bestimmt. Die Bestimmungsgrenze betrug ca. 0,1 µg a.i./m³, die Probennahmedauer 2 h, 5 h bzw. 6 Stunden bei einer Ansaugrate von ca. 2,1 L/min.

Applikation: 7:50 - 8:00 (25.05.1993)

Lüftung: 10:00 - 11:00

Tab. 1

Raumluftkonzentration: µg CYFLUTHRIN / m ³ Luft							
Proben- nahme- stelle	Zeitpunkt der Probennahme in Bezug auf die Applikation						
	24 h vor Appli- kation; 8:00- 14:00	sofort nach Appli- kation; 8:00- 10:00	Nach Schließen der Fenster; 11:00- 13:00	5 h nach Appli- kation; 13:00- 18:00	24 h nach Appli- kation; 8:00- 14:00	48 h nach Appli- kation; 8:00- 14:00	7 d nach Appli- kation; 8:00- 14:00
Raum- mitte	n.b. <0,1	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
Raum- mitte	n.b. <0,1	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
Fenster/ unten	k. A.	23	n.b. <0,1	n.b. <0,1	n.b. <0,1	n.b. <0,1	k. A.
Fenster/ oben	k. A.	19	n.b. <0,1	n.b. <0,1	n.b. <0,1	n.b. <0,1	k. A.
Mitte/ unten	k. A.	21	n.b. <0,1	n.b. <0,1	n.b. <0,1	n.b. <0,1	n.b. <0,1
Mitte/ oben	k. A.	19	n.b. <0,1	n.b. <0,1	n.b. <0,1	n.b. <0,1	n.b. <0,1
Wand/ unten	k. A.	21	n.b. <0,1	n.b. <0,1	n.b. <0,1	n.b. <0,1	k. A.
Wand/ oben	k. A.	20	n.b. <0,1	n.b. <0,1	n.b. <0,1	n.b. <0,1	k. A.

Anmerkungen: k. A. : Keine Analyse durchgeführt

n.b.: Nicht bestimmbar, da unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/m³

Tab. 2

Cyfluthrinbestimmung im Staubsediment auf dem Teppichboden

1. Versuch: Vor Einschalten der Zusatzheizung

Konzentrationen im Staubsediment des Teppichbodens			
Proben- nahme- stelle	Tage nach Appli- kation	CYFLUTHRIN Flächen- konzentration [$\mu\text{g a.i./m}^2$]	CYFLUTHRIN Konzentration im Staub [mg a.i./kg]
Rand- streifen	3	224	673
Rand- streifen	8	92	394
Raum- mitte	3	2,1	10,4
Raum- mitte	8	2,7	20,5

2. Versuch: Nach Einschalten der Zusatzheizung

Konzentrationen im Staubsediment des Teppichbodens			
Proben- nahme- stelle	Tage nach Heiz- beginn	CYFLUTHRIN Flächen- konzentration [$\mu\text{g a.i./m}^2$]	CYFLUTHRIN Konzentration im Staub [mg a.i./kg]
Rand- streifen	6	4,4	10,2
Raum- mitte	6	3,4	24,2

Tab. 3

Probennahme [Tage nach Applikation]	Konzentration im Staubsediment des Teppichbodens			
	Behandelter Randstreifen		Unbehandelte Raummitte	
	$\mu\text{g}/\text{m}^2$	mg/kg	$\mu\text{g}/\text{m}^2$	mg/kg
3	224	673	2,1	10,4
8	92	394	2,7	20,5
15	4,4	10,2	3,4	24,2

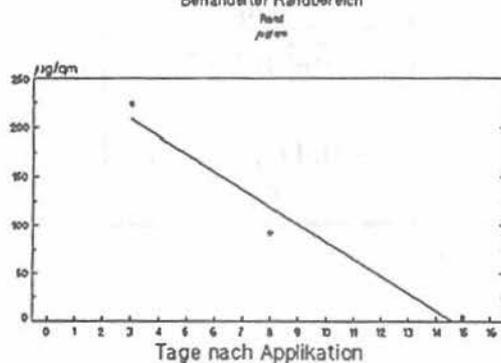
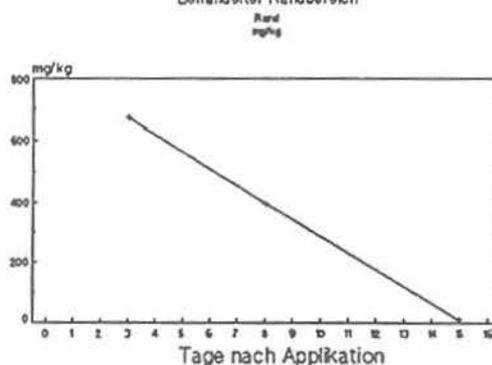
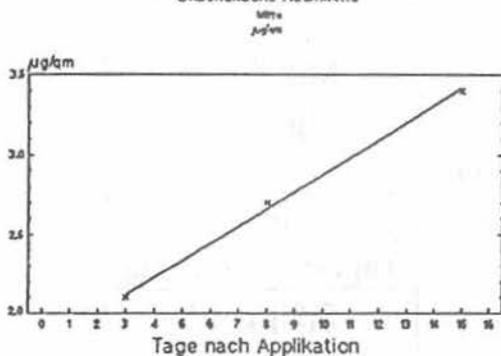
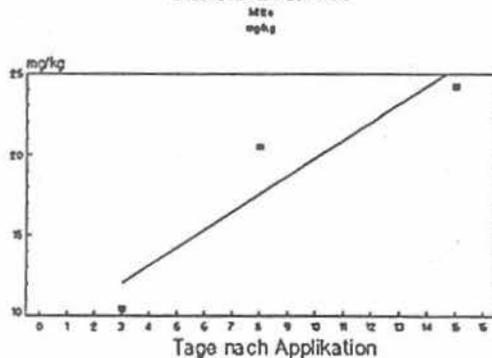
CYFLUTHRIN im Staubsediment des Teppichbodens
Behandelter RandbereichCYFLUTHRIN im Staubsediment des Teppichbodens
Behandelter RandbereichCYFLUTHRIN im Staubsediment des Teppichbodens
Unbehandelte RaummitteCYFLUTHRIN im Staubsediment des Teppichbodens
Unbehandelte Raummitte

Abb. 5a - 5d

Cyfluthrinbestimmung im Staubsediment auf Glasplatten

1. Versuch: Vor Einschalten der Zusatzheizung

Tab. 4a

Konzentrationen im Staubsediment auf Glasplatten					
Tage nach Appli- kation	Probennahmestelle / CYFLUTHRIN-Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^2$				Mittelwert [$\mu\text{g}/\text{m}^2$] und Tagesniederschlag
	Fußboden	Fußboden	Fußboden	Tisch	
3	1,38	1,88	2,03	1,39	1,7 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ = 0,56 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ x Tag
8	(*)	3,16	2,77	3,90	3,3 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ = 0,41 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ x Tag

Anmerkung: (*): Fehlerhafte Analyse, daher keine Auswertung.

2. Versuch: Nach Einschalten der Zusatzheizung

Tab. 4b

Konzentrationen im Staubsediment auf Glasplatten					
Tage nach Heiz- beginn	Probennahmestelle / CYFLUTHRIN-Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^2$				Mittelwert [$\mu\text{g}/\text{m}^2$] und Tagesniederschlag
	Tisch	Tisch	Fußboden	Fußboden	
6	3,7	2,4	2,8	2,6	2,9 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ = 0,48 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ x Tag

Ein signifikanter Unterschied zwischen den Konzentrationen auf Tisch- bzw. Fußbodenhöhe ist nicht feststellbar. Die Werte wurden daher gemittelt.

3. Versuch: Nach Einschalten der Zusatzheizung und Ventilation

Tab. 4c

Konzentrationen im Staubsediment auf Glasplatten					
Tage nach Ventilationsbeginn	Probennahmestelle / CYFLUTHRIN-Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^2$				Mittelwert [$\mu\text{g}/\text{m}^2$] und Tagesniederschlag
	Tisch	Tisch	Fußboden	Fußboden	
6	2,4	2,2	1,8	2,5	2,2 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ = 0,37 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \times$ Tag

Ein signifikanter Unterschied zwischen den Konzentrationen auf Tisch- bzw. Fußbodenhöhe ist nicht feststellbar. Die Werte wurden daher gemittelt.

Zusammenfassung - Glasplatten:

Tab. 5

Probennahme [Tage nach Applikation]	Cyfluthringehalt im Staubsediment auf Glasplatten	
	$\mu\text{g} / \text{m}^2$	$\mu\text{g} / \text{m}^2 \times \text{Tag}$
3	1,7	0,56
8	3,3	0,41
15	2,9	0,48
21	2,2	0,37

Täglicher "Niederschlag" von CYFLUTHRIN auf Glasplatten

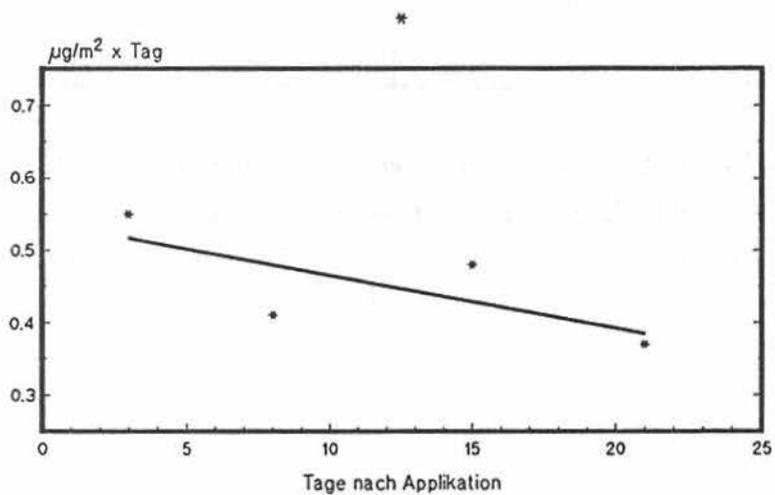


Abb. 6

Was bedeutet dies für die Cyfluthrinkonzentration im Staub ?

Im Versuchsraum wurde keine Messung des Staubgehaltes durchgeführt.

Allerdings sind Messungen aus der Literatur bekannt (6). In den Jahren 1985/86 wurden vom Institut für WaBoLu (-Hygiene) des BGA über 2000 Wohnungen hinsichtlich des täglichen Staubniederschlages untersucht. Durchschnittlich betrug der Tagesniederschlag

4,1 bis 6,3 mg Staub/m² x Tag.

Bei Textilbodenbelag und in Wohn-/Schlafzimmern wurde ein Wert von

ca. 4,1 - 4,2 mg/m² x Tag ermittelt.

Berücksichtigt man den durchschnittlichen Wirkstoffniederschlag von ca. 0,45 µg/m² x Tag, so würde hieraus eine theoretische Wirkstoffkonzentration im Staub (Luftstaub) von

111 mg Cyfluthrin / kg Staub resultieren.

Bei einer Staubkonzentration in Innenraumlufte im Bereich von 10 - 100 µg Staub/m³ Luft (7; 8) ergäbe sich:

1 - 11 ng Cyfluthrin / m³ Luft

(Analysemethoden: 0,1 µg/m³)

Im Vergleich zum vorgeschlagenen "Expositionsrichtwert" für eine Dauerexposition von 10 µg a.i./m³ Luft (9) bietet die Analysemethoden den Sicherheitsfaktor von 100. Die auf Grund der Meß- und Literaturdaten ermittelte Luftkonzentration liegt nochmals um den Faktor von mind. 10 darunter. Selbst bei einer Staubkonzentration von 6 mg/m³ (MAK-Wert) wird der Expositionsrichtwert um den Faktor von ca. 15 unterschritten.

Entwicklung von Bestimmungsmethoden für Pyrethroide im Hausstaub im Rahmen des Projekts "Bestimmung von pyrethroidhaltigen Schädlingsbekämpfungsmitteln (Entwesungsmitteln) in Innenräumen"

E. Berger-Preiß, A. Preiß, K. Levsen

Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Aerosolforschung

Nikolai-Fuchs-Str. 1; 30625 Hannover

Der unmittelbare Lebensbereich des Menschen wird durch zunehmende Anwendung biologisch aktiver Stoffe im Bereich von Innenräumen belastet. Die in diesem Zusammenhang auftretenden Probleme sind erst in jüngster Zeit erkannt worden, so daß systematische Untersuchungen auf diesem Gebiet noch selten sind. Dies gilt insbesondere für die Stoffklasse der Pyrethroide, die in Innenräumen häufig als Entwesungsmittel eingesetzt werden.

Zur Zeit führt das Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Aerosolforschung im Auftrag des Bundesgesundheitsamtes eine Studie durch, die Untersuchungen zur Belastung von Innenräumen durch pyrethroidhaltige Entwesungsmittel zum Inhalt hat. Folgende Präparate kommen dabei zum Einsatz:

- Das Sprühmittel Detmol long, ein Permethrinpräparat mit Pyrethrum und Piperonyl-butoxid,
- das Spritzmittel Cislin mit dem Wirkstoff Deltamethrin,
- die Okaysi-Superbombe, ein Vernebelungsmittel mit Permethrin und Pyrethrum als den Wirkstoffen.

Für die Ausbringung der Wirkstoffe wurde eine Baracke mit zehn Räumen errichtet, die alle gleich möbliert wurden, wobei die Möbel aus verschiedenem Material (Massivholz, Funierholz, lackierte Spanplatten, Textil) bestanden. Der Versuchsplan sieht vor, daß jeweils drei der Räume mit einem der genannten Wirkstoffe behandelt werden, während der zehnte Raum als Kontrollraum dient.

Die Anwendung der Präparate orientiert sich an Gegebenheiten, wie sie in der Praxis häufig anzutreffen sind.

So wird jeweils der erste der drei Räume sachgemäß behandelt und dekontaminiert.

Der zweite Raum wird sachgemäß behandelt, aber nicht dekontaminiert.

Der dritte Raum schließlich wird überdosiert und nicht dekontaminiert.

Da die Verteilungstendenz der ausgebrachten Wirkstoffe durch ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften einerseits, durch Klima und Ausstattung der Räume andererseits beeinflusst wird, müssen für eine Wirkstoffbilanz folgende Innenraumkompartimente berücksichtigt werden:

- Luft (Schwebstaub)
- Hausstaub
- Oberflächenmaterialien

Die unterschiedlichen Matrices erfordern differenzierte Sammel-, Aufarbeitungs- und Analysenverfahren, die in Form von Standardarbeitsanweisungen erarbeitet und validiert wurden. Im Rahmen dieser Veranstaltung wird nur über die Verfahren zur Bestimmung von Pyrethroiden im Hausstaub berichtet.

Die Sammlung des Hausstaubes erfolgt mit einem Staubsauger, bei dem der herkömmliche Staubsaugerbeutel durch eine Soxhlethülse ersetzt wurde.

Die Soxhlethülse wird nach der Sammlung 15 h in einer Extraktionsapparatur mit Essigsäureethylester extrahiert. Der Extrakt wird aufgearbeitet und auf ein definiertes Probenendvolumen eingestellt. Für die Quantifizierung der Wirkstoffe ist sowohl eine HPLC- wie auch eine GC-Methode vorgesehen, die gegeneinander validiert wurden. Die HPLC-Methode arbeitet mit einer RP 18-Säule und mit einem Acetonitril / Wasser (78 / 22) Gemisch als Eluent. Für die HPLC-Methode müssen die Proben vorher umgelöst werden, Vergleichsmessungen mit der GC haben aber sichergestellt, daß dabei keine Verluste auftreten. Obwohl die HPLC-Methode relativ unempfindlich ist (instrumentelle Nachweisgrenze ca. 0,5 ng), bietet sie gegenüber der GC-Methode auch Vorteile, insbesondere den, daß die in Realproben zur Isomerisierung neigenden Pyrethroide thermisch nicht belastet werden.

Abbildung 1 zeigt das HPLC-Chromatogramm einer stark belasteten Hausstaubprobe, die nach Ausbringen des Präparats Cislín gesammelt wurde; Abbildung 2 das HPLC-Chromatogramm einer schwach belasteten Hausstaubprobe, die mit den Wirkstoffen Permethrin und Deltamethrin dotiert wurde.

Bei der GC-Methode werden eine DB 5.625 Säule mit Retentionsgap, ein On-Column Injektor und ein ECD-Detektor eingesetzt. Die instrumentellen Nachweisgrenzen liegen bei 1-3 pg absolut. Damit ist die GC-Methode zwar wesentlich empfindlicher als die HPLC-Methode, beim Vermessen von Realproben muß jedoch häufig das Retentionsgap gewechselt werden. Damit werden Nachkalibrierungen erforderlich, wodurch die Methode insgesamt sehr arbeitsaufwendig wird.

Aus diesem Grunde ist vorgesehen, die GC-Methode nur dort einzusetzen, wo die Empfindlichkeit der HPLC-Methode nicht mehr ausreicht und auch dann nur nach vorheriger Aufreinigung über die HPLC-Methode. Dazu wird die Fraktion der Pyrethroide innerhalb eines vorgegebenen Zeitfensters aus dem HPLC-Chromatogramm der Realprobe geschnitten und mit Hilfe eines Fraktionssammlers gesammelt. Nach bisherigen Erfahrungen läßt sich die Säule danach leicht regenerieren.

Abbildung 3 zeigt das GC-Chromatogramm einer mit den Wirkstoffen Permethrin und Deltamethrin dotierten Hausstaubprobe; Abbildung 4 das GC-Chromatogramm der gleichen Probe nach Aufreinigung über die HPLC.

Abschließend noch einige Bemerkungen zu Wiederfindungsuntersuchungen an Hausstaubproben. Wir haben dotierte Hausstaubproben im Soxhlet extrahiert und Teilmengen des Extrakts sowohl mit der GC als auch mit der HPLC-Methode untersucht. Die Werte lagen zwischen 95 und 115 %; lediglich für das in geringer Konzentration vorliegende cis-Permethrin wichen die GC- und HPLC-Werte stärker voneinander ab und lagen zwischen 80 und 120 %.

Weiterführende Literatur:

1. INDOOR POLLUTION BY PYRETHROIDS: SAMPLING; ANALYSIS; RISK EVALUATION

M. Ball, T. Herrmann, B. Wildeboer, G. Koss, H. Sagunski, U. Czaplenski
 Proceedings of Indoor Air '93, Vol 2, 201-206

2. Determination of Pyrethroids and their Degradation Products in Indoor Air and on Surfaces by HRGC-ECD and HRGC-MS (NCI).

Thomas J. Class
 Journal of High Resolution Chromatography 14, 446-450 (1991)

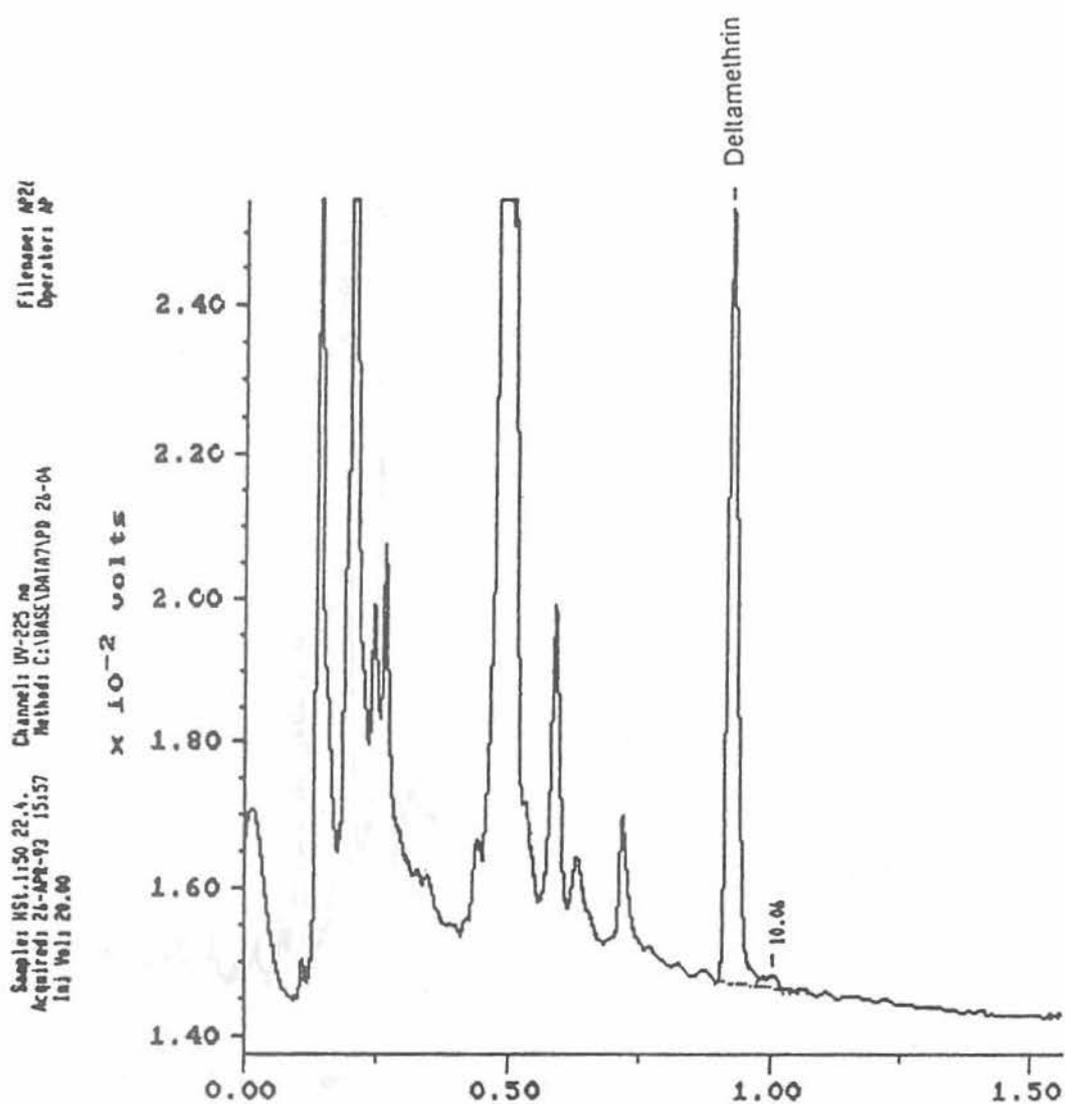


Abb. 1: HPLC-Chromatogramm einer stark belasteten Hausstaubprobe; Deltamethrin: 200 µg/g Hausstaub

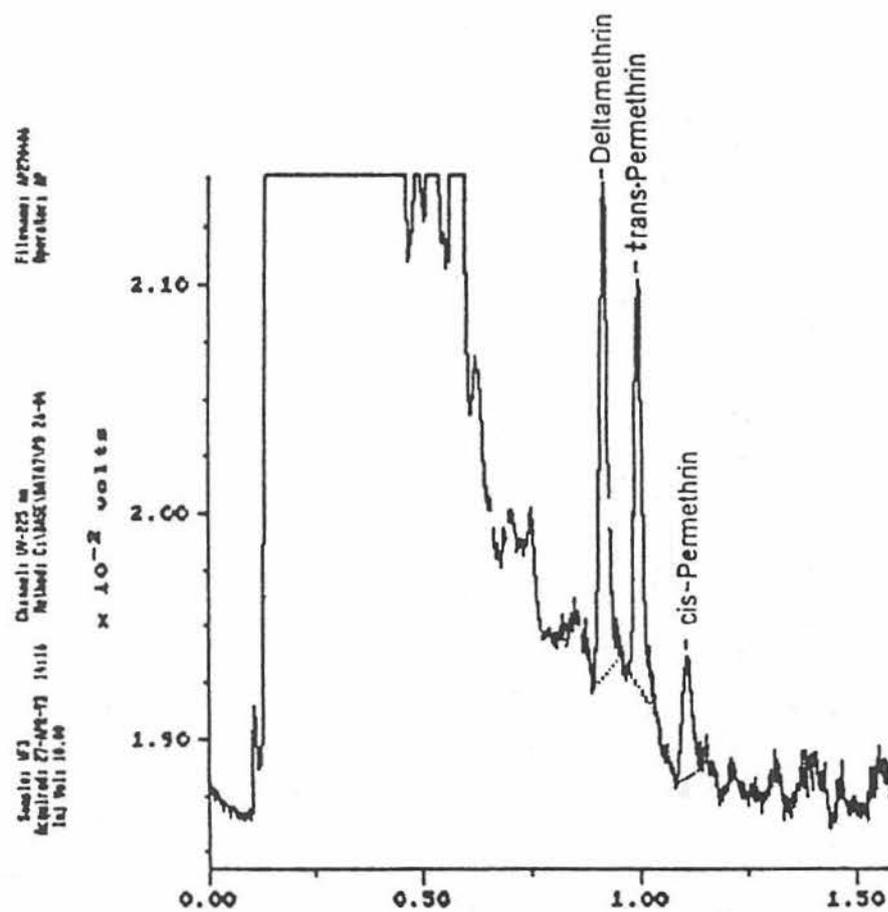


Abb. 2: HPLC-Chromatogramm einer schwach belasteten Hausstaubprobe. Deltamethrin: 23 $\mu\text{g/g}$ Hausstaub; tr.-Permethrin: 19 $\mu\text{g/g}$ Hausstaub; cis-Permethrin: 5 $\mu\text{g/g}$ Hausstaub.

Sample: HAUSTST W73 Channel: ECD
Acquired: 15-APR-83 8:33 Method: C:\MAX\DATA\VP\RO13
Fillname: 29150-004 Operator: ES

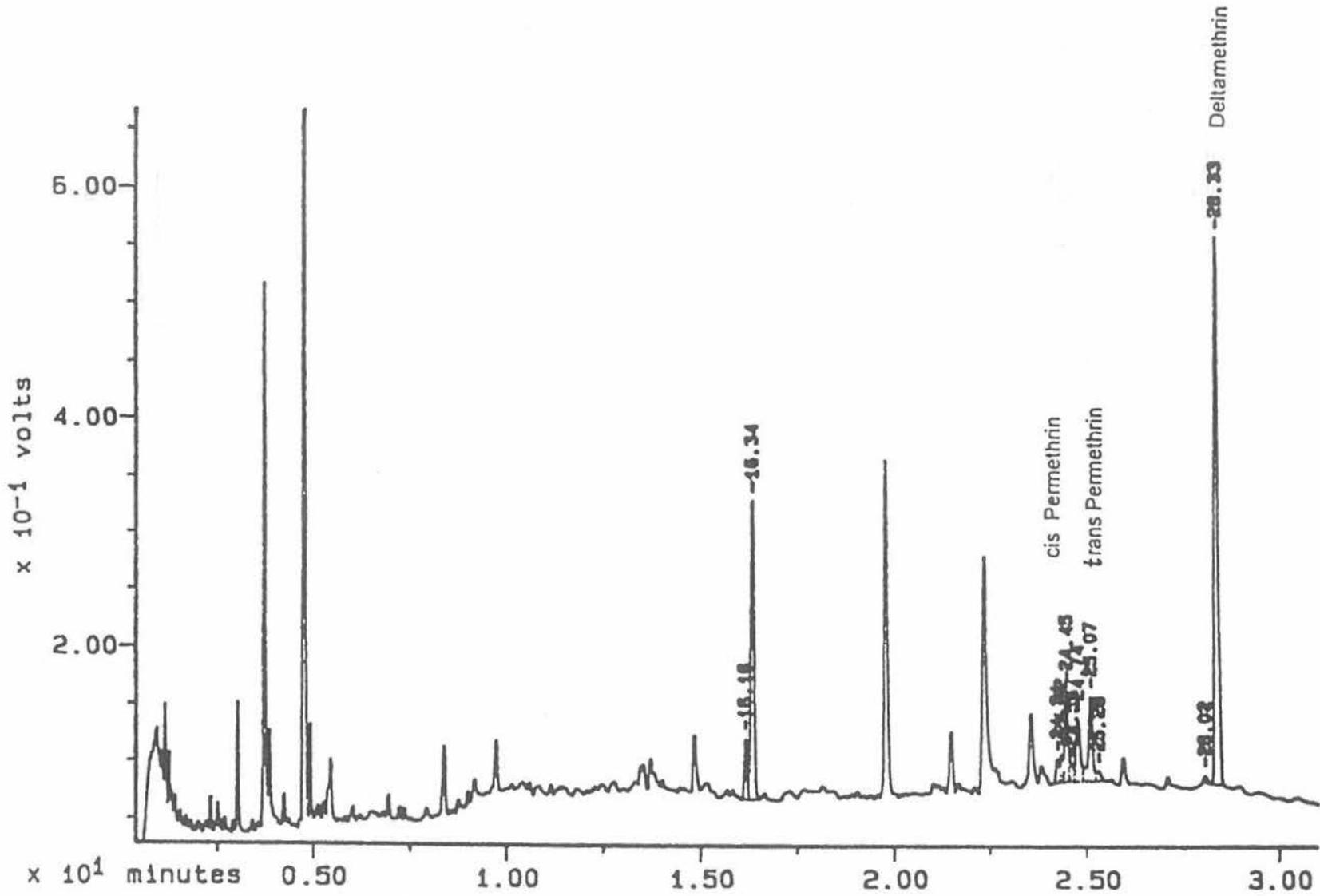


Abb. 3: GC-Chromatogramm einer Hausstaubprobe ohne Aufreinigung

Sample: WF1 HPLC 29.4
Acquired: 30-APR-93 9: 26
Channel: ECD
Method: C:\MAX\DATA1\PYR015
Filename: EB300403
Operator: EB

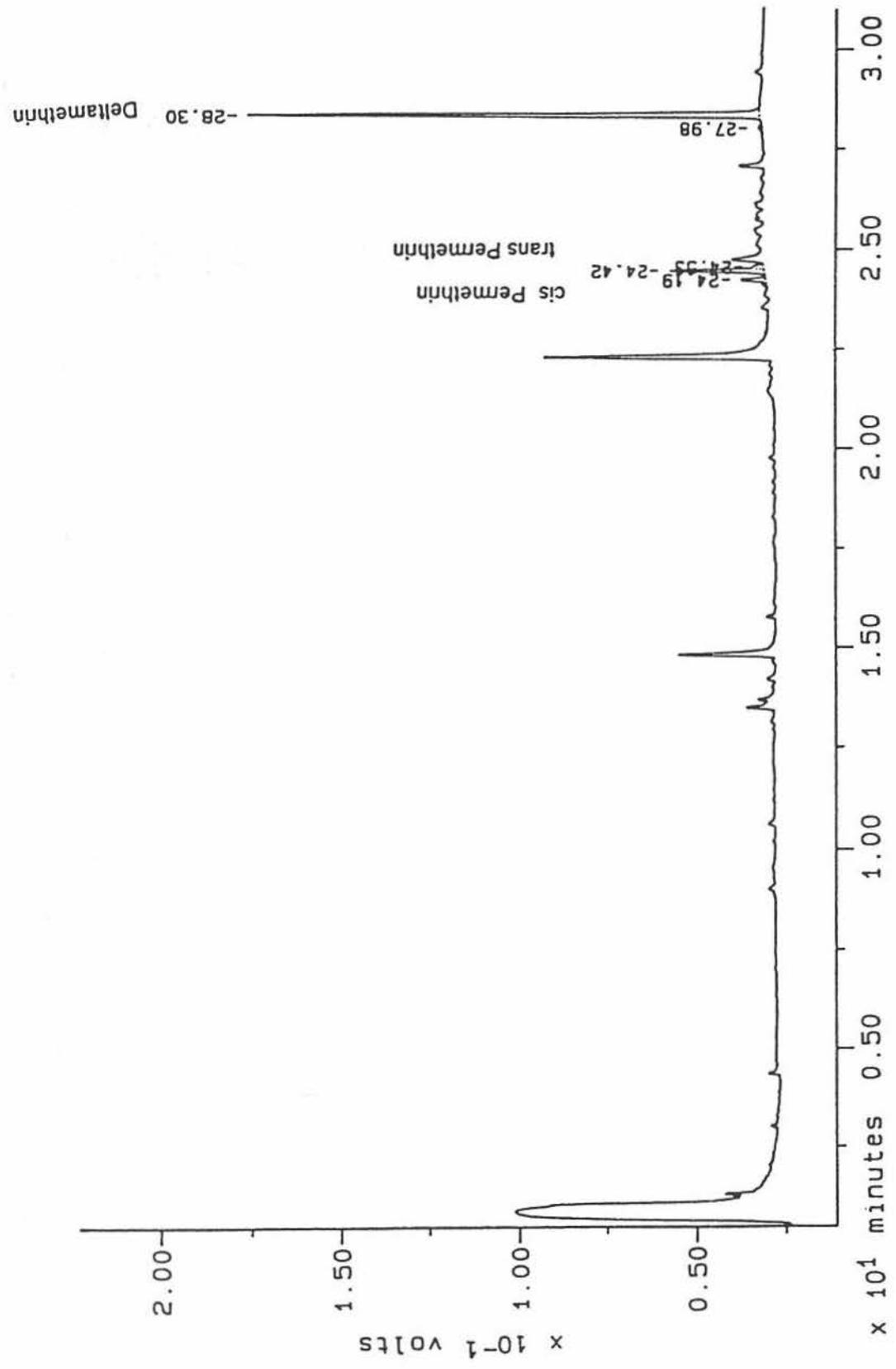


Abb. 4: GC-Chromatogramm einer Hausstaubprobe nach HPLC-Aufreinigung

Pyrethroide im Staub aus Innenräumen nach Pyrethroidanwendung

Gottfried Walker, EUKOS-Umweltanalytik-Nord GmbH
Krögen 6; 24306 Plön

Einleitung

Pyrethroide sind synthetische Insektizide, die u.a. im Pflanzenschutz und in der Schädlingsbekämpfung eingesetzt werden. Auch als Wirkstoff in Holzschutzmitteln und bei der Behandlung von Textilien und Teppichen aus Naturstoffen finden sie Verwendung (Eulan). Wurden pyrethroidhaltige Präparate oder "Eulanisierte" Textilien oder Teppiche in Innenräumen verwendet, so sind die Wirkstoffe oft noch nach Jahren im Hausstaub und in behandelten Holzoberflächen nachweisbar.

Es wird im folgenden eine Analysenmethode für die Bestimmung von Pyrethroiden und den häufigsten zusammen mit ihnen verwendeten anderen Wirkstoffen bzw. Synergisten in Holz, Teppichen und Hausstaub vorgestellt. Weiterhin werden die Analysenergebnisse von 92 Staub- und 23 Teppichproben erläutert. Wir gehen davon aus, daß mit Pyrethroiden behandelte Materialien Konzentrationen von > 2 mg/kg aufweisen. Die zur Analyse eingesetzte Probenmenge und die Aufarbeitung der Proben wurden daher so gewählt, daß für jede untersuchte Verbindung eine Nachweisgrenze von wenigstens 1 mg/kg oder besser erreicht wird.

Material und Methoden

Als Standards wurden - mit Ausnahme von Empenthrin und Cyfluthrin (diese Verbindungen wurden von der Firma Sumitomo in Düsseldorf zur Verfügung gestellt) - Pestizid-Standards von der Firma Promochem (Wesel) verwendet.

GC-MS

Hewlett-Packard 5890 II GC; Hewlett Packard 5971 A - MSD

DB5 Quarz-Kapillare (60 m x 0,26 mm, 0,25 μ m),

Injektortemperatur: 300 °C; Detektortemp.: 300 °C;

90 °C, 40 °C/min auf 130 °C, 2 min; 10 °C/min. auf 280 °C, 25 min.

Injektionsvolumen: 1 µl (splitlos),

Trägergas: Helium 20 cm/s,

SIM-Modus, EMV: 400 über Autotune; low resolution, dwell time: 100 ms.

Da die zu bestimmenden Verbindungen sich in den Retentionszeiten z.T. überschneiden, werden zwei chromatographische Läufe durchgeführt.

Probenvorbereitung

Um aus dem inhomogenen Inhalt eines Staubsaugerbeutels eine homogene Probe zu gewinnen, wird der gesamte Inhalt eines uns eingesandten Staubsaugerbeutels durch ein Sieb mit der Maschenweite 63 µm gesiebt. Dadurch wird nach unserer Erfahrung zudem eine Anreicherung der Pyrethroide im Probenmaterial erreicht: Bei Messungen der Konzentration von Pyrethroiden konnte im "Feinstaub" eine bis zum Faktor zehn höhere Konzentration gemessen werden als in einer (mit der Pinzette vorsortierten) Mischprobe aus dem gleichen Staubsaugerbeutel.

Bei der Analyse von Holz werden Raspelspäne aus den oberen 2 mm der Holzoberfläche und bei der Analyse von Teppichproben wird möglichst nur der Faseranteil verwendet.

Staub:

Inhalt eines Staubsaugerbeutels durch ein 63 µm- Sieb sieben: "Feinstaub"

ca. 50 mg mit 1 ml Toluol extrahieren.

10 min. Ultraschallbad

zentrifugieren

Überstand für die GC-MS verwenden

Interne Standards: alpha-HCH und Squalan

Teppich und Holz:

entsprechend 50 mg Holzraspelspäne

bzw. Teppichfasern verwenden

Sollen Konzentrationen < 1 mg/kg gemessen werden, so wird zusätzlich mit der GC-ECD gearbeitet, da manche Verbindungen, z.B. Deltamethrin, in diesem Konzentrationsbereich nach der oben beschriebenen Probenaufarbeitung mit der GC-MS nicht mehr nachweisbar sind.

Folgende Verbindungen werden in unserem Pyrethroid-Programm bestimmt:

I. Pyrethroide Wirkstoffe

1. d-trans-Allethrin (= Bioallethrin)
2. Resmethrin (einschl. d-trans-Resmethrin = Bioresmethrin)
3. Tetramethrin
4. Phenothrin
5. lambda-Cyhalothrin
6. Cyphenothrin
7. Permethrin
8. Cyfluthrin
9. Cypermethrin (einschl. alpha-Cypermethrin = Alphamethrin)
10. Fenvalerat
11. Deltamethrin (= Decamethrin)
12. Empenthrin (= Vaporthrin)
13. Bifenthrin

II. Verbindungen, die zusammen mit den Pyrethroiden in handelsüblichen Formulierungen eingesetzt werden

A. Phosphorsäureester

14. Diazinon
15. Chlorpyrifos
16. Pirimiphos (-ethyl)
17. Pirimiphos (-methyl)
18. Malathion
19. Propetamphos
20. Tetrachlorvinphos
21. Fenitrothion

22. Dichlorvos

23. Dimethoat

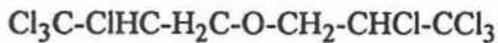
B. Carbamate

24. Bendiocarb

25. Propoxur

C. Organochlorverbindungen

26. S 421 Octachlor-dipropylether



27. gamma-HCH

28. Methoxychlor

D. Sonstige organische Verbindungen

29. Piperonylbutoxid

30. Methoprene

Ergebnisse

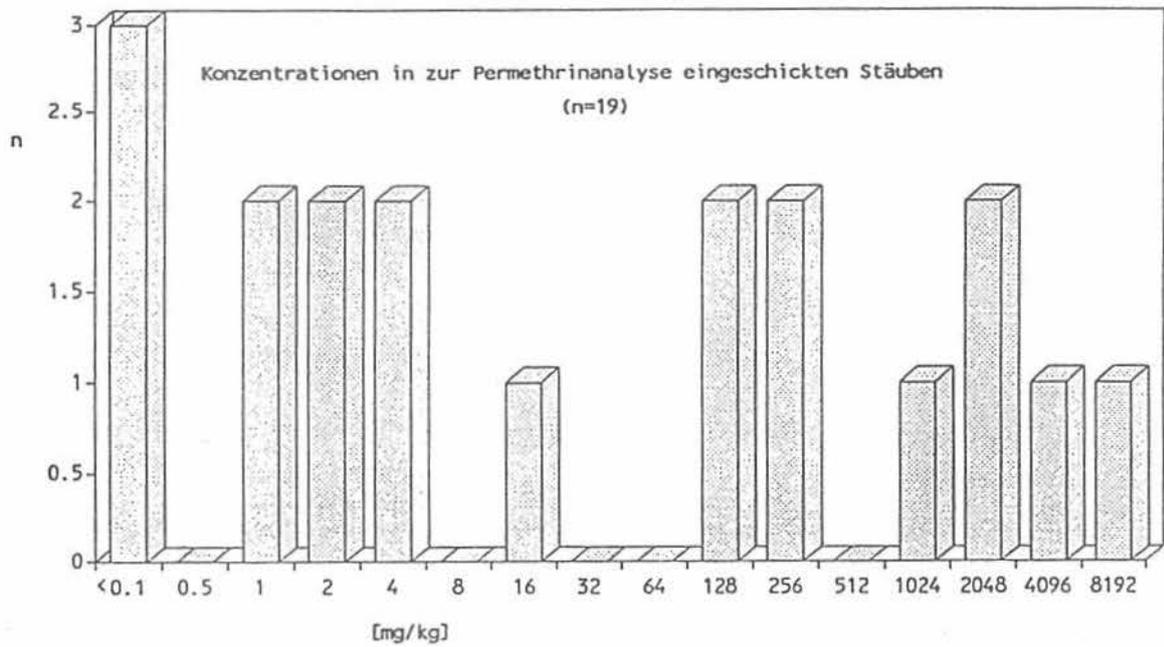
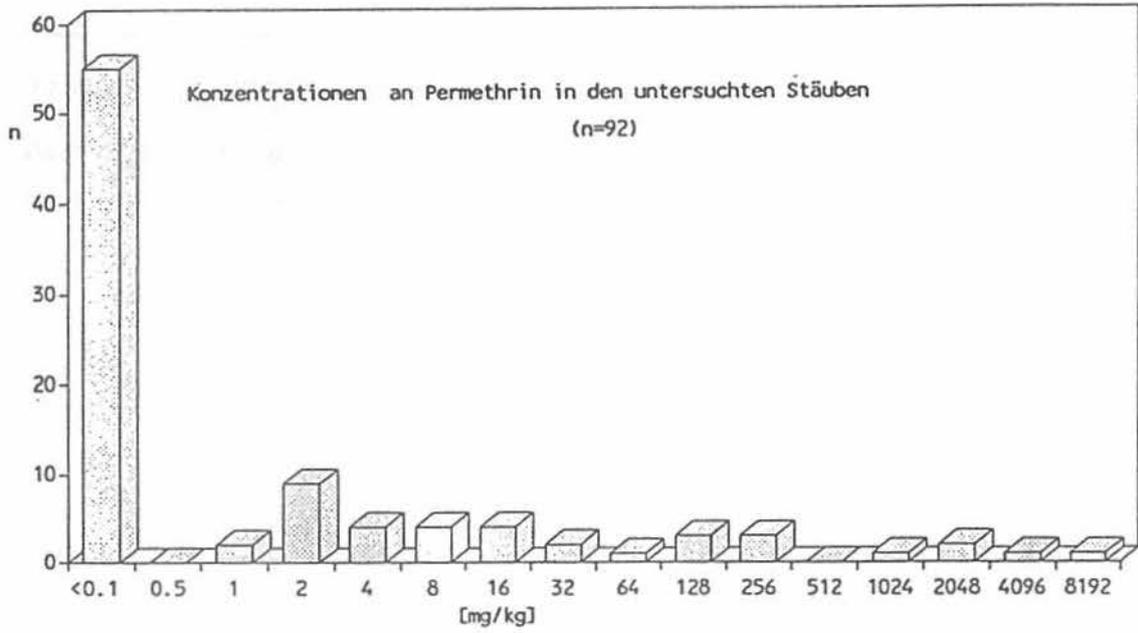
Bei den im folgenden zusammengestellten Ergebnissen wurden als "positiv" nur solche Proben gewertet, in denen wenigstens ein Pyrethroid nachweisbar war. Proben, in denen "nur" Verbindungen wie Lindan oder Diazinon gefunden wurden, sind als negativ angesehen worden. Darunter befinden sich auch einige Proben, in denen wir nach Aussage der Schädlingsbekämpfer eigentlich Pyrethroide hätten finden müssen, dann aber Phosphorsäureester nachgewiesen haben.

Zusammenstellung Verbindungen und Retentionszeiten

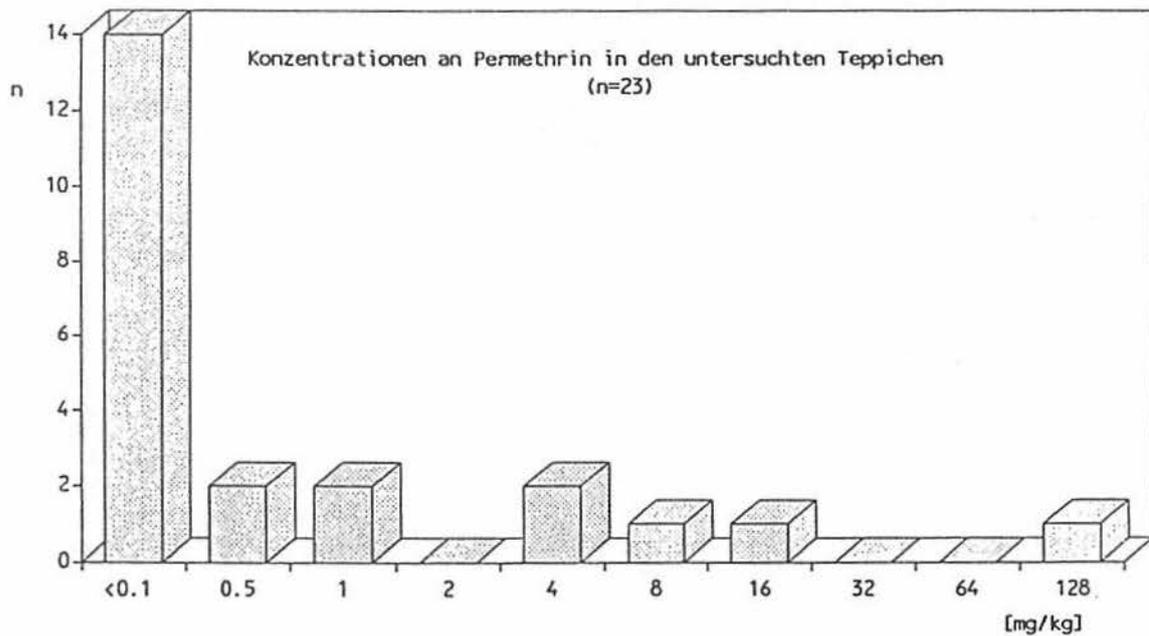
Verbindung	Retentionszeiten [min.]
1. Teil	
1. Propoxur	8,1
2. Dichlorvos	8,7
3. Bendiocarb	9,1
Propoxur (2. Peak)	13,9
Bendiocarb (2. Peak)	14,6
4. Dimethoat	15,8
5. Diazinon	16,0
6. S 421	17,9
7. Malathion	18,0
8. Bioallethrin	19,2
9. Piperonylbutoxid	23,3
10. Tetramethrin	24,2 und 24,4
11. Phenothrin	25,3 und 25,5
12. lambda-Cyhalothrin	25,9 und 26,4
13. Permethrin	29,0 und 29,4
14. Cyfluthrin	30,7 bis 31,6
15. Cypermethrin	32,2 bis 32,9
16. Deltamethrin	41,7
2. Teil	
17. Empenthrin	14,8 bis 15,4
18. Propetamphos	15,9
19. Lindan	16,2
20. Pirimiphos-Methyl	17,8
21. Fenitrothion	18,0
22. Chlorpyrifos	18,3
23. Pirimiphos-Ethyl	18,6
24. Methopren	19,3
25. Tetrachlorvinphos	19,9
26. Resmethrin	23,4 und 23,6
27. Bifenthrin	24,2
28. Methoxychlor	24,8
29. Cyphenothrin	27,6 und 27,8 und 27,9
30. Fenvalerat	32,9 und 36,8 und 38,1
Sowie als interne Standards für beide chromatographischen Läufe:	
31. alpha-HCH	15,3
32. Squalan	27,3

Zusammenstellung der höchsten bisher gemessenen Konzentrationswerte		
Substanz	Konzentration	(mg/kg)
<u>im Staub:</u>		
Permethrin	6.000	
Cyfluthrin	100	
Deltamethrin	77	
Cypermethrin	3	
Tetramethrin	1	
Methoxychlor	60.000	
Piperonylbutoxid	580	
<u>auf der Oberfläche von Hölzern:</u>		
Permethrin	2400	
<u>auf Teppichfasern:</u>		
Permethrin	72	

Ergebnisse der Staubanalysen					
Analyse	Anzahl	positiv	negativ	positiv < 2 (mg/kg)	positiv > 2 (mg/kg)
Pyrethroid-analyse	19	16 84%	3 16%	3	13
anderer Analysen-auftrag	73	21 29%	52 71%	6	15
Gesamt	92	37 40%	55 60%	9	28



Ergebnisse der Teppichanalysen					
Analyse	Anzahl	positiv	negativ	positiv < 2 (mg/kg)	positiv > 2 (mg/kg)
Pyrethroid-analyse	5	1 20%	4	0	1
anderer Analysen- auftrag	18	6 33%	12	2	4
Gesamt	23	7 30%	16	2	5



Weiterführende Literatur

1. Appel KE und Gericke S:
Zur Neurotoxizität und Toxikokinetik von Pyrethroiden
Bundesgesundheitsblatt, 6, 219-228, 1993
2. Class, TJ:
Determination of Pyrethroids and their Degradation Products in indoor air and on surfaces by HRGC-ECD and HRGC-MS
HRC-Journal of High Resolution Chromatography, 14, 446-450, 1991
3. Class, TJ and Kintrup J:
Pyrethroides as household insecticides: analysis, indoor exposure and persistence.
Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 340 446-453, 1991
4. Eitzer, BD:
Cycling of Indoor Air Concentrations of d-trans-Allethrin following repeated pesticides applications
Bulletin of environmental contamination and toxicology, 47, 406-312, 1991
5. Fromme, H:
Anwendung von Pestiziden in Innenräumen unter besonderer Berücksichtigung der Pyrethroide, Teil I
Öffentliches Gesundheitswesen, 53, 132-137, 1991
6. Fromme, H.:
Anwendung von Pestiziden in Innenräumen unter besonderer Berücksichtigung der Pyrethroide, Teil II
Öffentliches Gesundheitswesen, 53, 662-667, 1991
7. Industrieverband Agrar e.V., Hrsg.:
Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln
Frankfurt/Main, 1990
8. Rando, RJ, Hammad, YY:
Filter collection of airborne Permethrin with determination by HPLC
Journal of chromatography, 8, 1869-1880, 1985
9. van der Hoff, GR, Gort SM, Baumann RA, van Zoonen P:
Cleanup of some Organochlorine and pyrethroid insecticides by automated solid-phase extraction cartridges coupled to capillary GC-ECD
HRC-Journal of High Resolution Chromatography, 14, 465-470, 1991
10. Worthing CR and Hance RJ, Editors:
The Pesticide Manual 9th ed.
British Crop Protection Council, 1991

Analytik von Pyrethroiden in unterschiedlich belasteten Proben

W. Eckrich, Umwelthygiene und Sanierungstechnologien (UHST) GmbH
Weinstrasse 77; 67434 Neustadt-Hambach

In den vergangenen drei Jahren wurden in unserem Hause ca. 180 Untersuchungen auf Pyrethroide durchgeführt. Es handelt sich dabei ausschließlich um Auftragsuntersuchungen (Privatpersonen, Gerichte, Kommunen) mit jeweils begründetem Verdacht auf diese Verbindungen.

Im einzelnen wurden bisher 19 Hausstaubproben, 14 Teppichböden, 69 Holzproben, ca. 20 Luftproben und ca. 50 Blutproben auf Pyrethroide untersucht. Da derartige Untersuchungen lediglich bei begründetem Verdacht vorgenommen wurden, stellen diese Daten keine Stichproben dar. Dies zeigt sich besonders deutlich bei den Hausstaubproben, bei denen in 14 Fällen von 19 Untersuchungen diese Verbindungen nachgewiesen werden konnten (Tabelle 1).

Einen begründeten Verdacht ist für uns gegeben bei bekannter Schädlingsbekämpfung in einer Wohnung, bei Holzschutzmittelanwendungen, bei vermutetem Mottenschutz und beim Vorhandensein von Wollteppichböden bzw. Teppichböden aus anderen nicht synthetischen Fasern (Abbildung 1).

Aus Abbildung 2 ist die Liste der bei uns derzeit angebotenen Pyrethroidpalette zu entnehmen, wobei die Auswahl der Pyrethroide sich nach dem Verbreitungsgrad der einzelnen Verbindungen gerichtet hat. Im Bereich Holzschutz und Mottenschutz stellt Permethrin die häufigste Verbindung dar. Die übrigen Verbindungen werden häufig bei Entseuchungsmaßnahmen eingesetzt.

Auf den Abbildungen 3 - 5 sind die verschiedenen Untersuchungen graphisch dargestellt.

In der Tabelle 2 sind Dampfdruckangaben der wichtigsten Pyrethroide aufgelistet. Bei den Untersuchungen von Luft (Tabelle 1) wurden bisher keine positiven Befunde erhalten. Bei Kenntnis der Dampfdruckdaten der verschiedenen Verbindungen ist dies auch verständlich.

Tab. 1: Pyrethroiduntersuchungen (lediglich bei begr. Verdacht)

Matrix	Anzahl	positiv	max. Konz.
Hausstaub	19	14	512 mg/kg
Wollteppichböden	14	10	114 mg/kg
Holz	69	11	470 mg/kg
Luft	ca. 20	0	
Blut	ca. 50	2	120 ng/l

Blutuntersuchungen auf Pyrethroide wurden bisher ca. 50 durchgeführt (Tabelle 1). Lediglich bei 2 Fällen war der Nachweis positiv. Dabei handelte es sich jedoch um akute Vergiftungen und nicht um chronische Einwirkungen.

Tab. 2: Dampfdrücke einiger Pyrethroide	
Verbindung	Dampfdruck in Pascal bei 25 ° C
Cypermethrin	$2,3 \cdot 10^{-7}$
Deltamethrin	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Permethrin	$1,3 \cdot 10^{-6}$
Tetramethrin	$9,4 \cdot 10^{-4}$
Resmethrin	$1,5 \cdot 10^{-6}$
Bioresmethrin	$1,9 \cdot 10^{-4}$
Cyfluthrin	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Allethrin	$1,6 \cdot 10^{-2}$
Bioallethrin	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Empenthrin	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Fenvalerate	$3,7 \cdot 10^{-5}$

- **Schädlingsbekämpfung**
- **Holzschutzmittelbelastungen**
- **Wollteppichböden**
- **sonst. Mottenschutz**

Abb. 1: Gründe für Auftragsuntersuchungen

- **Permethrin**
- **Deltamethrin**
- **Tetramethrin**
- **Cypermethrin**
- **Resmethrin**
- **Cyfluthrin**

Abb. 2: Pyrethroiduntersuchungsliste bei Schädlingsbekämpfung

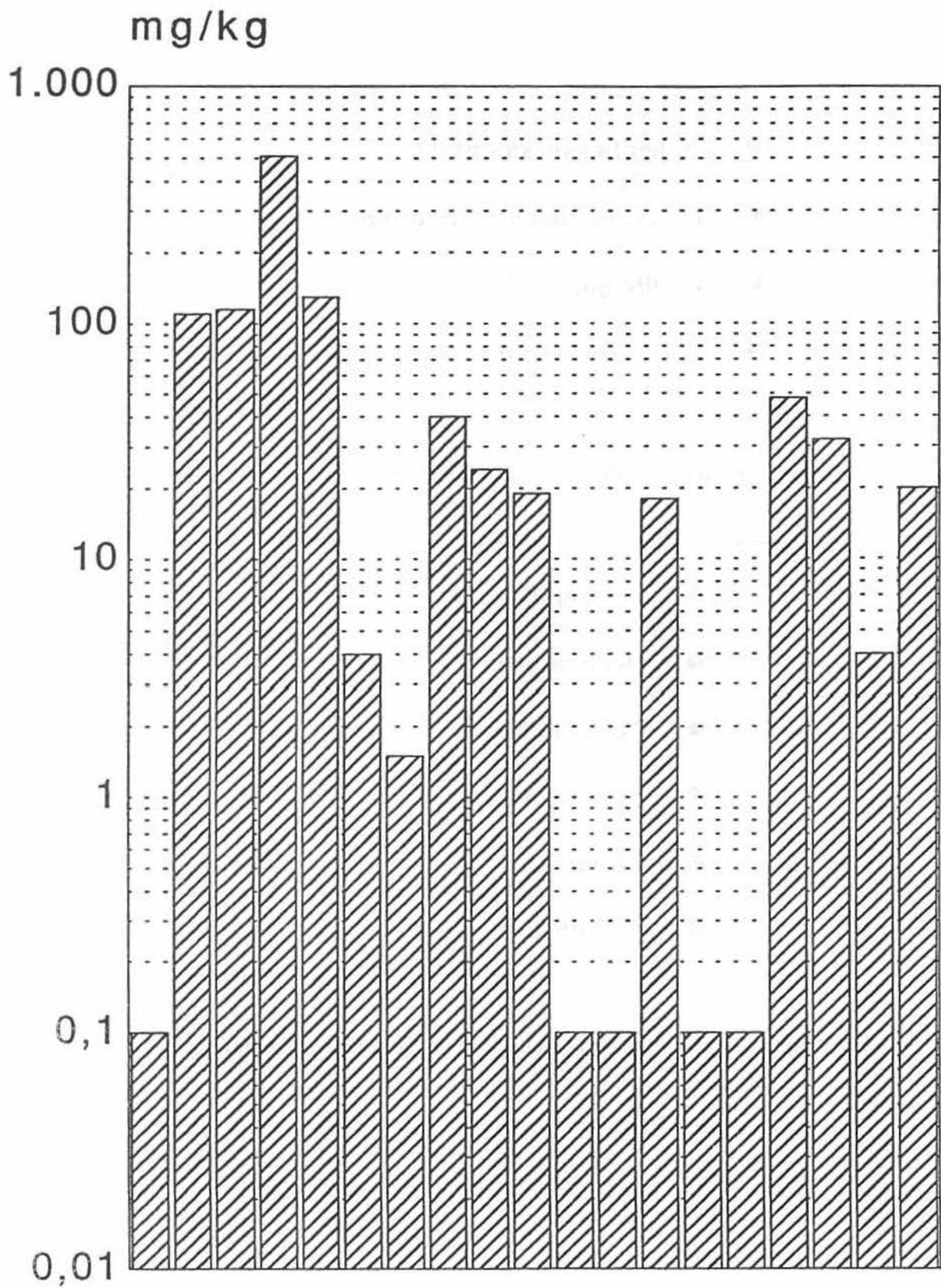


Abb. 3: Pyrethroide in Hausstaubproben (n = 19)

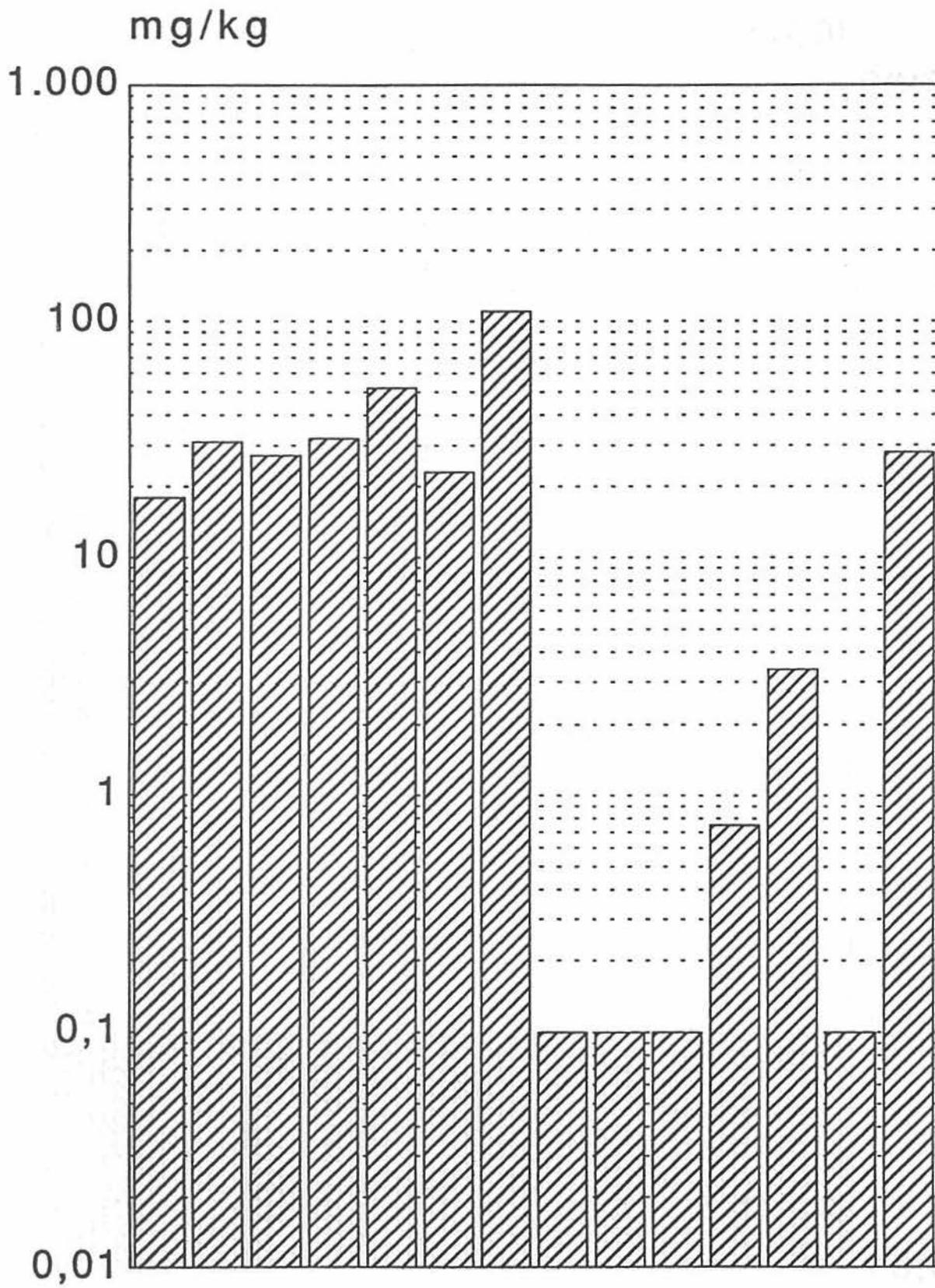


Abb. 5: Pyrethroide in Teppichböden (n = 14)

Analytik und Vorkommen von Pyrethroiden in Innenräumen - Stabilität von Pyrethroiden in 2-3 Jahre alten Staubproben

Peter Stolz, Bremer Umweltinstitut
Wielandstr. 25; 28203 Bremen

In den letzten Jahren ist eine neue Klasse von Insektiziden in die öffentliche Diskussion geraten, die ihre Bezeichnung, "Pyrethroide", der Ähnlichkeit ihrer chemischen Struktur mit einem der ältesten bekannten natürlichen Insektizide, dem Pyrethrum verdankt (1, 2). Gegenstand dieser Diskussionen sind Gesundheitsschäden, die nach Kammerjägereinsatz mit pyrethroidhaltigen Schädlingsbekämpfungsmitteln bei den Raumnutzern aufgetreten sind (3).

Während für andere in Innenräumen angewandte Pestizide wie z.B. Pentachlorphenol und Lindan, Meßdaten zum Vorkommen in Innenräumen sowie Bewertungskriterien in Hinblick auf ihre gesundheitsgefährdenden Wirkungen vorliegen (4-7), ist dies für die Pyrethroide noch nicht der Fall.

Einleitend soll im folgenden ein kurzer Überblick über die bisherigen Untersuchungsergebnissen aus der Praxis gegeben werden.

Grundlagen

Zu den im Innenraumbereich häufig eingesetzten Pyrethroiden mit Langzeitwirkung gehören neben Permethrin als wichtigstem Wirkstoff v.a. Cyfluthrin, Cypermethrin und Deltamethrin. Haupteinsatzgebiete sind hier neben Schädlingsbekämpfungsmaßnahmen der Textil- und der Holzschutz.

Zum Textilschutz werden Permethrin und Cyfluthrin unter den Handelsnamen Eulan, Mitin und Perigen eingesetzt. Ab ca. 10 mg/kg wird von einer Ausrüstung ausgegangen.

Im Holzschutz hat Permethrin inzwischen das Lindan als hauptsächlich verwendeten insektiziden Wirkstoff ersetzt. Über 70 % aller Mittel mit RAL-Gütezeichen enthalten Permethrin in

Konzentrationen zwischen 0,5 und 0,02 %. Auch Deltamethrin und Cypermethrin finden im Holzschutz Anwendung. Ab ca. 5 mg/kg im Holz wird von einer Behandlung ausgegangen.

Schädlingsbekämpfungsmittel mit Langzeitpyrethroiden können nach mehreren Jahren noch zu Belastungen der behandelten Materialien bzw. Räume führen (8). Hier finden Permethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin und Deltamethrin Anwendung.

Probleme der Schädlingsbekämpfung

Durch den Ersatz von Phosphor- und besonders Chlorpestiziden als insektizider Komponente in Schädlingsbekämpfungsmitteln durch Pyrethroide, hat deren Ausbringung in Innenräumen seit ca. 1985 deutlich zugenommen. Problematisch ist hier der Bereich der Schädlingsbekämpfungsmittel für nichtprofessionelle Anwender, d.h. der für jeden frei erhältlichen Mittel, anzusehen.

Hier ist unseres Erachtens eine wesentliche Quelle für den unkontrollierten und unnötigen Eintrag von Pyrethroiden in den Innenraum zu sehen.

Zu den Verfahren, bei denen besonders hohe Wirkstoffmengen freigesetzt werden, gehören Sprüh- und Nebelverfahren sowie Elektroverdampferpärarate.

Ein weiterer bedeutsamer Eintrag von pyrethroiden Wirkstoffen findet auf dem Gebiet der gewerblichen Schädlingsbekämpfung durch die mangelnde Sachkunde der Schädlingsbekämpfer statt.

Das Bundesgesundheitsamt sieht hier zum Teil den Übergang von unsachgemäßer Anwendung zur groben Fahrlässigkeit überschritten (9).

Nachweis der Schadstoffe im Innenraum

Bei gasförmigen oder leichtflüchtigen Schadstoffen wie z.B. Formaldehyd oder Lösemittelrückstände (VOC = Volatile Organic Compounds = Flüchtige Organische Stoffe) wird zum Nachweis bzw. zur Untersuchung der Belastungshöhe die Luftkonzentration des jeweiligen Schadstoffes ermittelt.

Bei schwerer flüchtigen Stoffen, den sogenannten "semivolatile organic compounds" wie z.B. PCP und Lindan treten zunehmend Adsorptionseffekte an Stoffen mit großer spezifischer Oberfläche, wie z.B. Textilien oder Hausstaub auf. Zur Bestimmung der Höhe einer Belastung kann hier neben dem Luftgehalt auch z.B. die Schadstoffkonzentration des Hausstaubes bestimmt werden (4).

Die meisten Langzeitpyrethroide sind wiederum deutlich schwerer flüchtig als PCP und Lindan, dadurch bedingt ist eine verringerte Luftkonzentration in belasteten Räumen zu erwarten. Außerdem ist zu vermuten, daß die in der Luft gefundenen Pyrethroidmengen im wesentlichen an Feinstaub gebunden vorliegen.

Die in der Praxis in Räumen mit hohen Staubbelastungen vorgefundenen Luftgehalte liegen in der Regel deutlich unter $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (10).

Zum Nachweis einer Pyrethroidbelastung wird daher zur Zeit die Untersuchung des Hausstaubes angewendet.

Die Grundbelastung für Pyrethroide im Hausstaub liegt unter $1 \text{ mg}/\text{kg}$, Werte ab ca. $5 \text{ mg}/\text{kg}$ deuten auf die Verwendung pyrethroidhaltiger Biozide hin. Ab ca. $30 \text{ mg}/\text{kg}$ ist von einer hohen, ab ca. $100 \text{ mg}/\text{kg}$ Pyrethroid im Durchschnittsbodenstaub von einer sehr hohen Belastung auszugehen. Ein Belastungspfad für die Exposition von Menschen in Innenräumen scheint die Aufnahme von mit Pyrethroiden belasteten Feinstaubpartikeln zu sein.

Ein großes Problem bei der Bewertung von Staubproben liegt in der mangelnden Normierung des Probenahmeverfahrens. So lagen in einem von uns zu begutachtenden Fall drei sich scheinbar widersprechende Staubwerte eines Pyrethroids vor, die um einen Faktor von 1000 differierten. Die gering belasteten Proben waren von unbelasteten Flächen, die hochbelasteten Proben direkt von behandelten Flächen genommen worden (11).

Stabilität von Pyrethroiden in 2-3 Jahre alten Staubproben

Zur Frage der Belastung von Räumen mit Wirkstoffrückständen nach Schädlingsbekämpfungsmaßnahmen nennt Hoffmann (8) für Permethrin einen Zeitraum von 1 Jahr (u.U. länger), für Deltamethrin einen Zeitraum von 1/2 Jahr (u.U. länger).

In der Praxis können jedoch nach wesentlich längeren Zeiträumen noch Pyrethroide in Innenräumen nachgewiesen werden. So liegt uns ein Fall vor, wo 7 Jahre nach der Anwendung des Deltamethrin-haltigen Präparates Cislin noch ca. 20 mg/kg Wirkstoff im Hausstaub nachgewiesen wurden (10).

Für Permethrin soll die Halbwertszeit im Innenraum 2 Jahre betragen (12).

Cypermethrin und Cyfluthrin scheinen im Innenraum ähnlich persistent wie Permethrin und Deltamethrin zu sein.

Aus Dekontaminationsversuchen ist bekannt, dass die Dekontamination belasteter Materialien wie Teppichboden oder Kunststoffoberflächen mit sowohl mit tensidhaltigen Präparaten als auch mit alkalischen Dekontaminationsmitteln nur in unzureichendem Maße möglich ist.

Nennenswerter Abbau findet nach unseren Untersuchungen jedoch unter UV-Strahlung statt (11).

Daher scheint uns ein wesentlicher Abbauweg für Pyrethroide in Innenräumen der photochemische Abbau zu sein, der jedoch durch den geringen UV-Anteil des Lichts im Innenraum limitiert ist.

Zur Frage der Stabilität der für den Innenraum relevanten Langzeitpyrethroide Permethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin und Deltamethrin in Hausstaubproben sind uns keine Literaturangaben bekannt.

Zur experimentellen Klärung dieser Frage wurden in November 1993 einige im Institut vorliegende bis zu 21 Monate alte Hausstaubproben erneut untersucht.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 dargestellt:

Tab. 1: Pyrethroidgehalte gelagerter Hausstaubproben

Proben-Nr.	Wirkstoff Erstunters. (mg/kg)	Wirkstoffgehalt Erstunters. (mg/kg)	Zeitpunkt Unters.	Wirkstoffgehalt 11/93
P 3473 /2	Permethrin	108	2/92	142
P 3537	Delta- methrin	12	4/92	8
P 3539	Permethrin	< 1	4/92	0,6
P 3546	Permethrin	2,5	4/92	1,6
P 3632	Permethrin	154	6/92	117
P 3841	Cyfluthrin	9	9/92	15

Die Untersuchung erfolgte kapillargaschromatographisch mit ECD nach Soxhletextraktion und Aufreinigung mit Minikieselgelsäule (1).

Die Ergebnisse schwanken dabei im Rahmen der bei Hausstaub zu erwartenden Matrixinhomogenitäten. Obwohl die Probenzahl mit 6 untersuchten Proben zu gering für eine statistisch signifikante Aussage ist, kann ein deutlich sichtbarer Trend zur Konzentrationsabnahme nicht beobachtet werden.

Aufgrund der von uns beobachteten hohen Persistenz der Langzeit-Pyrethroide im Innenraum und der Einschätzung, daß photochemische Reaktionen als wesentliche Abbaureaktion infrage kommen, sind wir der Ansicht, daß eine nennenswerte Konzentrationsverringering durch 2-3-jährige trockene und dunkle Lagerung von Hausstaubproben nicht stattfindet.

Die Halbwertszeit der Langzeitpyrethroide in trocken und dunkel gelagerten Hausstaubproben wird auf über 10 Jahre geschätzt (13).

Ausblick

Über die von Pyrethroiden in Innenräumen ausgehenden Gefahren existieren bisher noch kontroverse Ansichten (14,15). Insbesondere die Frage, inwieweit nach Beendigung einer Pyrethroidexposition irreversible Schäden zurückbleiben, sowie Fragen der Bedeutung einer Langzeitbelastung mit relativ geringen Pyrethroidmengen bzw. die Frage einer möglichen Akkumulation im menschlichen Körper werden hier diskutiert (16,17).

Im Sinne einer gesundheitlichen Vorsorge legt das Bundesgesundheitsamt daher bei der Bewertung des Erfolges von Dekontaminationsmaßnahmen nach Schädlingsbekämpfungseinsatz den Wert von 1 mg Pyrethroid/kg Hausstaub zugrunde (18). Nach neueren Untersuchungen scheinen spezifische Gesundheitsschäden ab etwa 5-10 mg/kg Pyrethroid im Hausstaub aufzutreten (12).

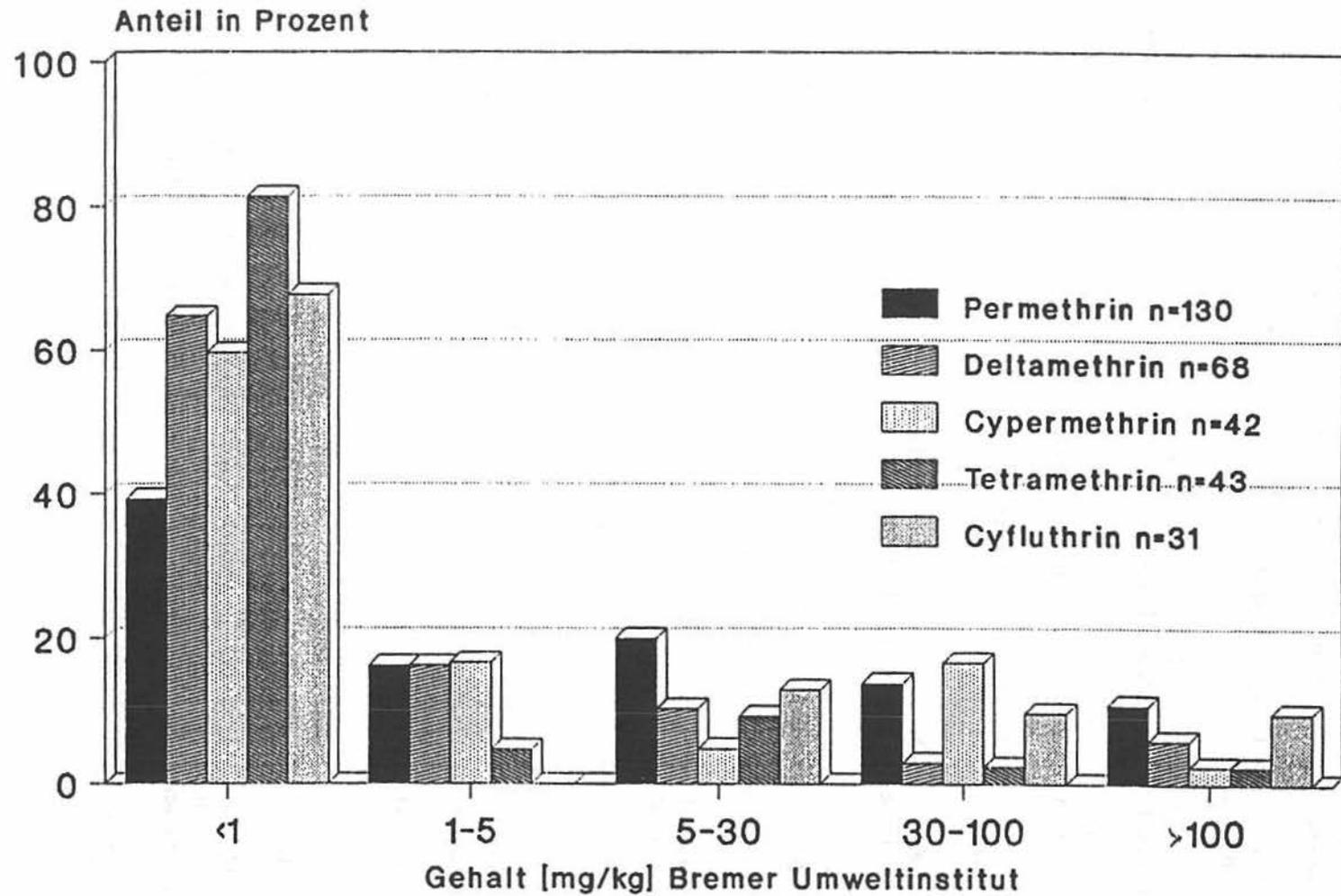
Nach unserer Ansicht sollte ab Werten von 5-10 mg/kg Hausstaub und gleichzeitigem Auftreten entsprechender Symptome, ggfs. durch nähere Untersuchung weiterer Material- oder Wischproben sowie Rücksprache mit einem sachverständigen Arzt nach möglichen Zusammenhängen einer Pyrethroidexposition mit den Gesundheitsbeschwerden gesucht werden.

Literatur

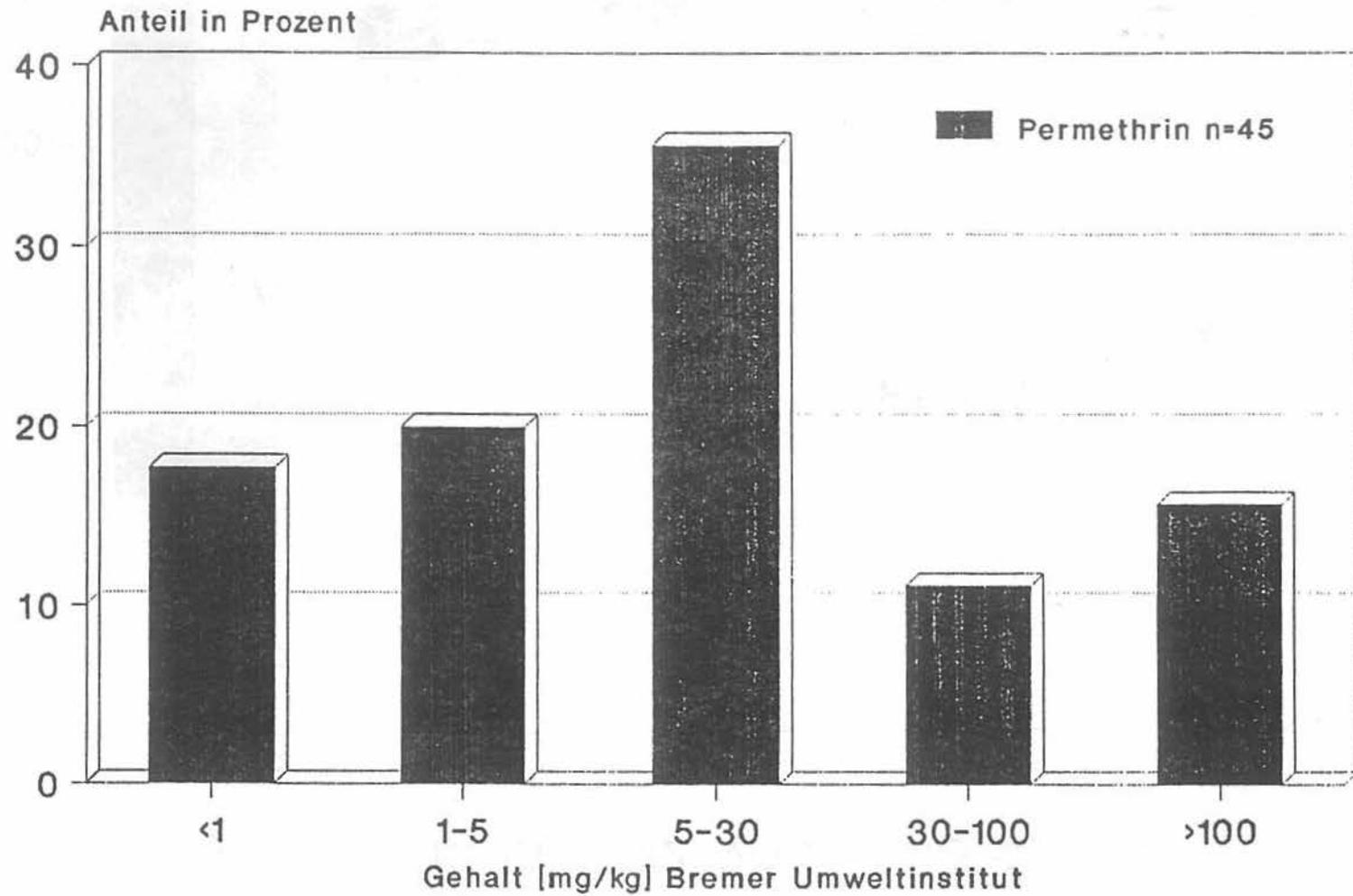
- 1) Stolz, P. und J. Krooß: Vorkommen pyrethroidhaltiger Pestizide in Innenräumen; Forum-Städte-Hygiene 44 (1993), S.205
- 2) Jäger-Mischke, I. und K. Wollny: Pyrethrum und Pyrethroide. Ein Beitrag zur Naturstoffdiskussion Öko-Institut Freiburg 1988
- 3) Schaeffer, K.: Gesundheitsschäden durch Schädlingsbekämpfung sind vermeidbar. Bundesgesundheitsblatt 12/1992, 601

- 4) von Düzeln, J., J. Flügger, W. Heinrich : Lindan und Pentachlorphenol im Hausstaub - Analyse und Bewertung von Ergebnissen. Forum-Städte-Hygiene 38 (1987) 93
- 5) Rosner, G.: Gesundheitsgefährdung durch PCP und PCP-spezifische Dioxine. Staub-Reinhaltung der Luft 47 (1987) 206
- 6) Lahl, U. und F. Neisel : Sanierung von Holzschutzmittel-belasteten Kindergärten. Gesundheits-Ingenieur - Haustechnik - Bauphysik - Umweltschutz 110 (1989) 206
- 7) Blessing, R. und R. Derra : Holzschutzmittelbelastungen durch Pentachlorphenol und Lindan in Wohn- und Aufenthaltsräumen. Staub - Reinhaltung der Luft 52 (1992) 265
- 8) Hoffmann, G.: Schadwirkungen durch tierische Gesundheitsschädlinge, Insektizide, Akarizide; Bundesgesundheitsblatt 26 (1992) 607
- 9) Schäffer, K., Bundesgesundheitsamt. Fachtagung Biozidanwendung und Gesundheitsgefährdung, 31. 8. und 1.9. 1992, Universität Oldenburg
- 10) Stolz, P. und J. Krooß: Nachweis pyrethroidhaltiger Wirkstoffrückstände nach Schädlingsbekämpfungsmaßnahmen in Innenräumen. In Vorbereitung.
- 11) Bremer Umweltinstitut, unveröffentlichte Ergebnisse
- 12) Prof. Dr. H. Müller-Mohnssen, GSF, Ingolstädter Landstr. 1; 85758 Neuherberg, persönliche Mitteilung.
- 13) Dr. I. Gebefügi, GSF, Ingolstädter Landstr. 1; 85758 Neuherberg, persönliche Mitteilung.
- 14) Stellungnahme des Bundesgesundheitsamtes zu dem Artikel von Prof. Dr. Helmuth Müller-Mohnssen: "Insektizide: Wissenschaft ist als Frühwarnsystem ausgeschaltet" (Deutsches Ärzteblatt, 88, Heft 42, 17. 10.1992). Tischvorlage zur Fachtagung: Biozidanwendung und Gesundheitsgefährdung, 31. 8. und 1.9.1992 Universität Oldenburg
- 15) Müller-Mohnssen, H. Insektizide: Wissenschaft ist als Frühwarnsystem ausgeschaltet. Dt. Ärztebl. 1991 Nr. 42 S. B-2328
- 16) Tippe, A.: Sind Pyrethroide unbedenklich? Zur Bewertung experimenteller Befunde. Zentralblatt für Hygiene und Umweltmedizin, 194 (1993) S. 342.
- 17) Brinkmann, R. Und H. Müller-Mohnssen: Zum gegenwärtigen Stand der Klinik der Pyrethroidvergiftung. Tischvorlage zur Fachtagung Biozidanwendung und Gesundheitsgefährdung, 31. 8. und 1.9.1992 Universität Oldenburg
- 18) Bundesgesundheitsamt: Schreiben vom 29.9.1992; Anlage der Pressemitteilung der GAL Hamburg vom 19.11.1992

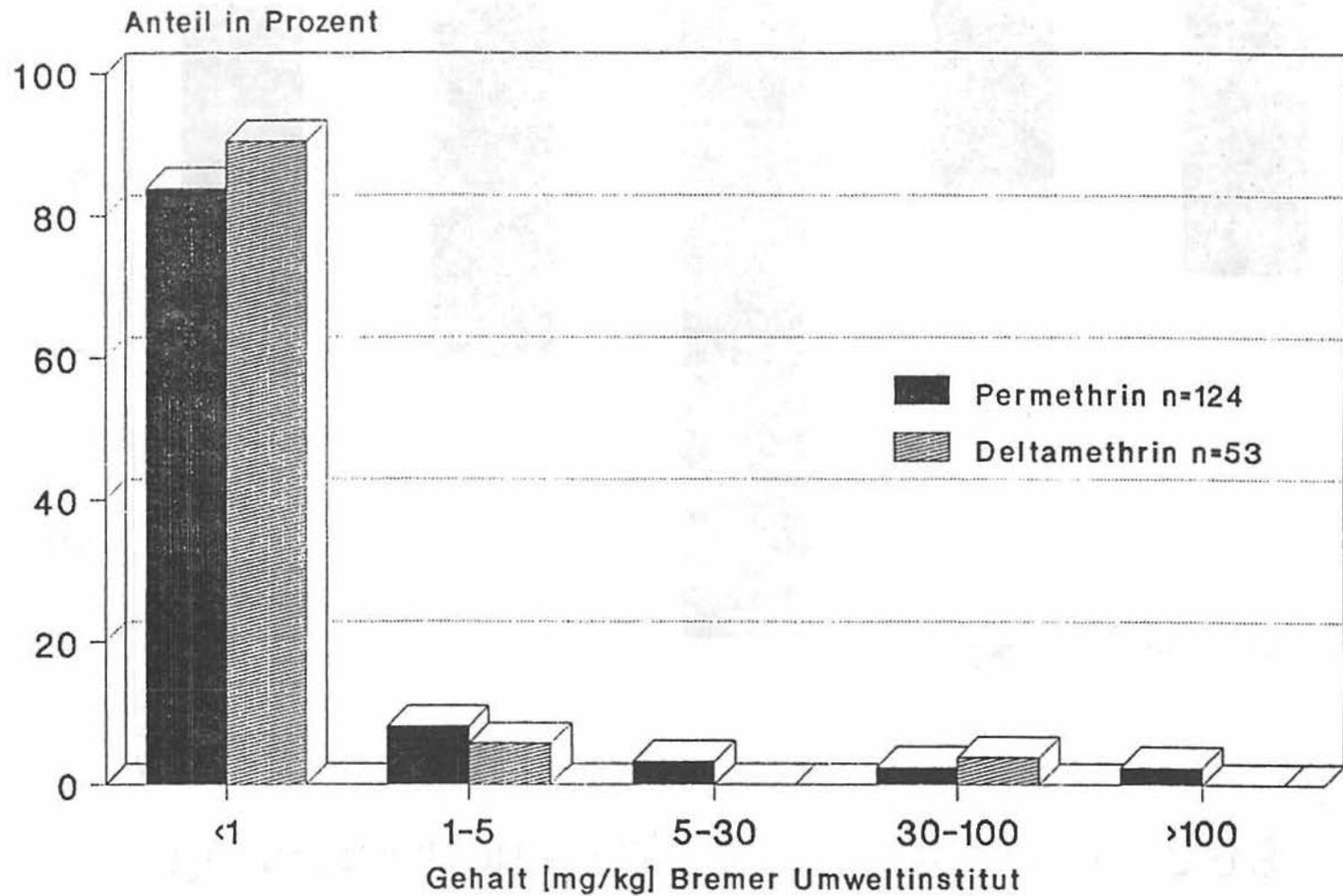
Pyrethroide in Hausstaub von 11.89-12.93



Permethrin in Teppichproben 11.89-12.93



Pyrethroide in Holz von 11.89-12.93



Biomonitoring bei Pyrethroid-Exposition - Nachweis von Pyrethroid-Metaboliten im Harn

H.W.Hoppe, H.D.Köster
Labor Schiwara, von Winterfeld, Pfanzelt, Kunz, Köster.
Haferwende; 28357 Bremen

Einleitung

Pyrethroide sind synthetische Insektizide, die sich strukturell von den Pyrethrinen (Pyrethrum-Wirkstoffen) ableiten. Gegenüber den Pyrethrinen zeichnen sie sich durch stärkere insektizide Wirkung und höhere Persistenz aus. Die chemischen Strukturen der wichtigsten Pyrethroide sind in *Abb.1* dargestellt.

Die Pyrethroide werden in Land- und Forstwirtschaft, zur Tierhygiene, als Eulanisierungsmittel, als Holzschutzmittel und als Wirkstoff gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge eingesetzt. Bei intensiver Anwendung in Innenräumen (z.B. Sprüheinsätze) können sich hohe Raumlufkonzentrationen bilden (1). In diesen Fällen besteht für die Bewohner die Gefahr einer Pyrethroid-Intoxikation.

Die Innenraumbelastung kann durch Raumlufmessungen, biologische Tests und Analyse des Hausstaubes ermittelt werden (6). Wegen der guten Aussagekraft und der Praktikabilität werden häufig Hausstaubmessungen durchgeführt. Als orientierender Grenzwert für eine Pyrethroid-Belastung wird vom BGA eine Staubkonzentration von 1 mg Pyrethroid / kg Staub empfohlen. Erhöhte Werte werden besonders oft für Permethrin gefunden (*Abb.2*).

Der Mensch nimmt Pyrethroide über Haut, Lunge und mit der Nahrung auf. Bei der akuten Vergiftung können Pyrethroide direkt im Blut nachgewiesen werden. Im häufigeren Fall einer chronischen Belastung findet man keine Pyrethroide im Blut, sondern nur die Metaboliten im Harn.

In der vorliegenden Arbeit sollen die derzeitigen Möglichkeiten eines Biomonitorings für Pyrethroide aufgezeigt werden.

Pathophysiologie

Pyrethroide sind lipophile Substanzen, die gegenüber Insekten und Säugetieren eine ausgeprägte neurotoxische Wirkung haben. Diese wird hauptsächlich auf eine Beeinflussung der Natriumpermeabilität von Nervenmembranen zurückgeführt (2).

Pyrethroide haben nur eine kurze Verweildauer im Blut. Einerseits kommt es zu einer Ablagerung in Fett- und Nervengewebe, andererseits werden sie durch hydrolytische und oxidative Prozesse in der Leber zu polaren Metaboliten abgebaut. Eine zentrale Rolle nimmt die Spaltung der Esterbindung zu einer Alkohol- und Säurekomponente ein. Aus Permethrin und Cypermethrin entstehen zum großen Teil Cl_2CA und PBA, aus Cyfluthrin Cl_2CA (und Fluor-PBA), aus Deltamethrin Br_2CA sowie PBA (Abb 3). Alle genannten Metaboliten sind stabil und analytisch im Harn nach Hydrolyse oder Glucuronid-Spaltung faßbar.

Hinsichtlich Metabolismus und Kinetik bestehen bei den untersuchten Pyrethroiden keine prinzipiellen Unterschiede zwischen Tier und Mensch (2). Ergebnisse toxikokinetischer Untersuchungen am Menschen (3, 4, 5) sind in Abb. 4 zusammengestellt.

Kasuistik

Fall 1

Expositionssituation

Versprühen von 4 Flaschen (je 250 ml) 1 % Permethrin-Lösung in einer Wohnung (50 m²). Auch die Matratzen, das Kinderspielzeug und verschiedene Kleidungsstücke wurden behandelt. 1 Monat später erfolgte ein Wohnungswechsel.

Entnahme des Harns in der neuen Wohnung 1 Woche nach Entfernung der Matratzen und Reinigung der Textilien sowie des Kinderspielzeuges mit Seifenlauge.

Hausstaubmessung

Kumulative Hausstaubprobe nach Umzug in die neue Wohnung (auch über Matratzen gesaugt): 73 mg/kg Permethrin.

Metaboliten i. Harn

1. Person: 0,9 µg/l Cl_2CA und ca. 1 µg/l PBA

2. Person: 1,7 µg/l Cl_2CA und ca. 1 µg/l PBA

Beschwerdebild

Person 1: Beschwerdefrei.

Person 2: Trockene Nasenschleimhaut mit borkigen Belägen, blutiges Nasensekret, zunehmende Unruhe und Schlafstörungen.

Fall 2Expositionssituation

Laut Patientenangaben Verbrauch von 2 Dosen Paral-Spray (Wirkstoff: Permethrin) im Monat, dies über 8 Jahre bis 10/ 93. Im gleichen Monat Kammerjägereinsatz mit dem Präparat RESPONSAR (Wirkstoff: b-Cyfluthrin).

Hausstaubmessung

Permethrin: 21 mg/ kg

Cyfluthrin: 1018 mg/ kg

(Probenahme: 12/93)

Metaboliten i. Harn

1. Messung (11/ 93): 5 µg/ l Cl₂CA und 1,5 µg/ l PBA

2. Messung (12/ 93): 1,7 µg/ l Cl₂CA und 0,6 µg/ l PBA

(Cl₂CA entsteht aus Permethrin u. Cyfluthrin, PBA nur aus Permethrin)

Beschwerdebild

- Verminderung der Nervenleitfähigkeit
- Sensibilitätsstörungen
- Parästhesien
- Ataxie

(Chromatogramme und Spektren siehe *Abb. 5, 6, 7.*)

Fall 3Expositionssituation

Laut Patientenangaben Verbrauch von 70 Dosen (je 400 ml) Insekten-Spray "Superol" mit dem Wirkstoff Cypermethrin (0,1 %) über 1 Jahr bis Mitte November 93. Entnahme der Harn-Probe: Mitte Dezember 93.

Hausstaubmessung

Werte liegen noch nicht vor.

Metaboliten i. Harn

3 µg/l Cl₂CA und 7,5 µg/l PBA

Beschwerdebild

- Diffuse Einschränkungen des Allgemeinbefindens
- Periphere Neuropathie

Labor

Die Metaboliten Cl₂CA, Br₂CA und PBA werden mit gaschromatographischen Methoden (GC/MS und GC/ECD) bestimmt (3). Vergleichschromatogramme und Spektren belasteter (Fall 2) und unbelasteter Proben siehe *Abb. 5, 6 und 7*. Aus dem angegebenen Spektrenvergleich ergibt sich, daß die Pyrethroid-Metaboliten auf diesem Wege sicher bestimmt werden können. Die Nachweisgrenzen für Cl₂CA und PBA liegen z.Zt. bei 0,5 µg/l; eine weitere Absenkung auf 0,1 µg/l wird angestrebt.

Untersuchungsmaterial

Harn nach max. Belastungsphase, 30 ml (z.B. morgens oder nach Arbeitsende).
Stabilitätsprobleme sind nicht bekannt.

Zusammenfassung u. Bewertung

Die individuelle Aufnahme von Pyrethroiden nach deren Innenraumanwendungen wurde in drei Fällen nachgewiesen. Offensichtlich bestand hier eine starke Exposition mit Permethrin, Cypermethrin und/ oder Cyfluthrin infolge eines Sprüheinsatzes. Als biologische Indikatoren zum Pyrethroid-Nachweis wurden die Metaboliten Cl₂CA und PBA bestimmt.

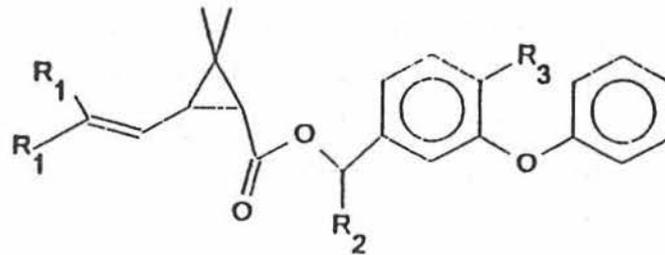
Die Ergebnisse zeigen, daß die Analytik der Pyrethroid-Metaboliten eine wichtige diagnostische Ergänzung zur gängigen Hausstaubmessung darstellt. Allerdings kann die Sensitivität der Metaboliten-Bestimmung zum Nachweis einer Pyrethroid-Exposition noch nicht abschließend beurteilt werden.

Literatur

- 1) T.J.Class u. J.Kintrup Fresenius J.Anal.Chem. 1991, 340, 446-453
- 2) K.E.Appel u. S.Gericke Bundesgesundhbl. 1993, 6, 219-228
- 3) C.V. Eadsforth u. Baldwin Xenobiotica 1983, 13, 67-72
- 4) C.V.Eadsforth et al. Xenobiotica 1988,18, 603-614
- 5) Cridland u. Weatherby 1977, in Environmental Health Criteria 94, WHO 1990
- 6) H.Fromme Öff.Gesundh.-Wes. 1991, 53, 662-667

Substanz

Struktur



Permethrin
Cypermethrin
Cyfluthrin
Deltamethrin

$R_1 = \text{Cl}$	$R_2 = \text{H}$	$R_3 = \text{H}$
$R_1 = \text{Cl}$	$R_2 = \text{CN}$	$R_3 = \text{H}$
$R_1 = \text{Cl}$	$R_2 = \text{CN}$	$R_3 = \text{F}$
$R_1 = \text{Br}$	$R_2 = \text{CN}$	$R_3 = \text{H}$

Abb. 1: Auswahl häufig eingesetzter Pyrethroide

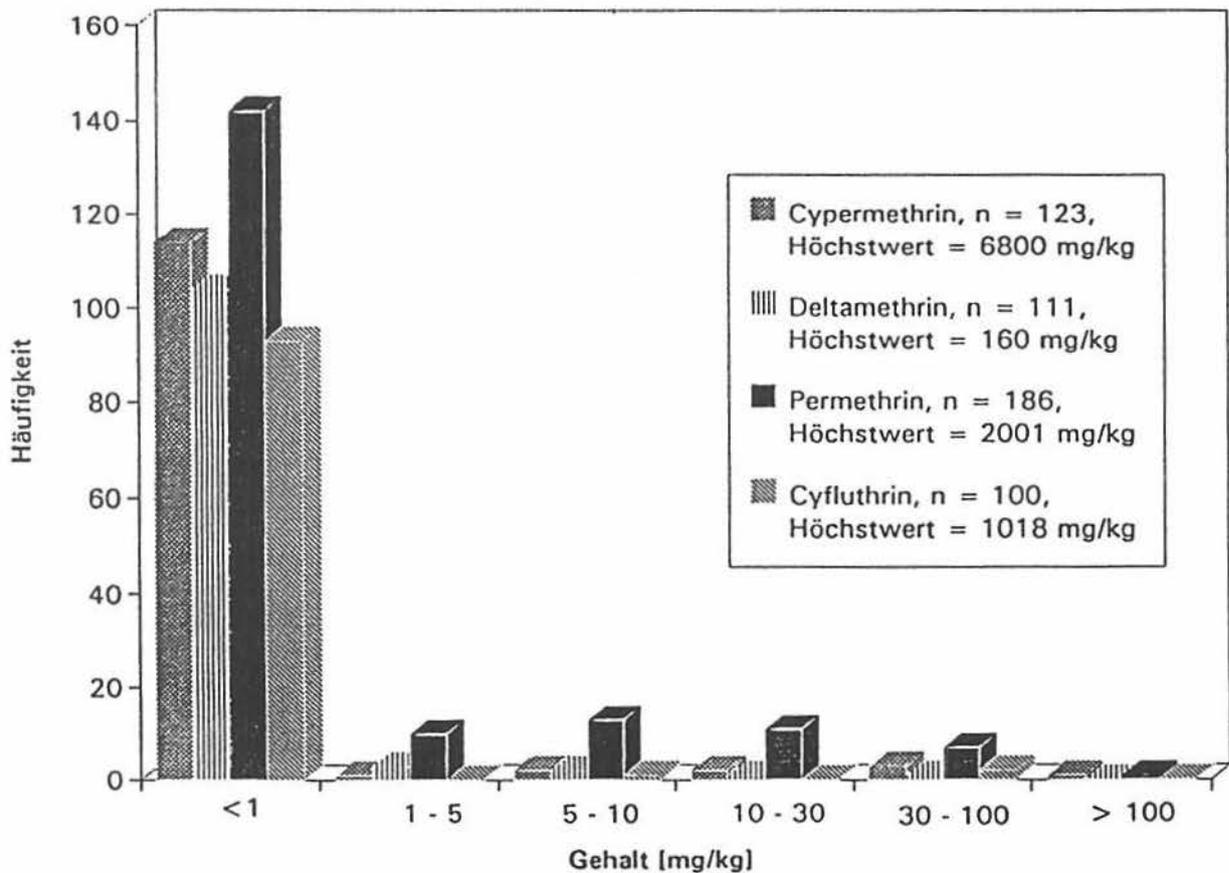
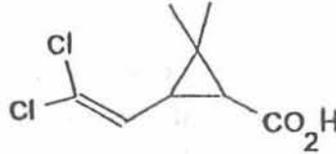


Abb. 2: Pyrethroide im Hausstaub. Häufigkeitsverteilung der gemessenen Konzentrationen (Zeitraum: 06/91 - 11/93).

Metabolit

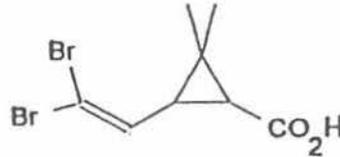
Cl₂CA
 [3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethyl-
 cyclopropanecarbonsäure]

Struktur**Konjugationstyp i. Harn**

Glucuronid, Sulfat

Br₂CA

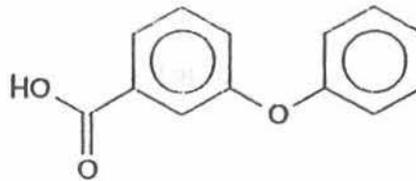
[3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-dimethyl-
 cyclopropanecarbonsäure]



Glucuronid, Glycin

PBA

[3-Phenoxybenzoesäure]



Glucuronid, Sulfat
 Glycin, Taurin, Glycylvalin

Abb. 3: Auswahl relevanter Pyrethroid - Metaboliten (Säugetier).

<u>Pyrethroid</u>	<u>Applikation</u>	<u>Dosis (mg/ Tag)</u>	<u>Häufigkeit</u>	<u>Cl₂CA-im 24 h Harn</u>
Permethrin (cis/ trans 25:75)	oral	2,0 u. 4,0	Single Dose	18 - 32 % cis/trans (5)
Cypermethrin (cis/ trans 1:1)	oral	0,25; 0,75 u. 1,5	Repeated Dose (5 Tage)	45 % cis 72 % trans (4)
Cypermethrin (cis/ trans 1:1)	percutan	25 mg	Single Dose	0,1 % cis/trans (4)

Abb. 4: Metabolisierung und Ausscheidung von Pyrethroiden beim Menschen. Ergebnisse toxikokinetischer Untersuchungen an Freiwilligen. Es wurde nur auf Cl₂CA geprüft.

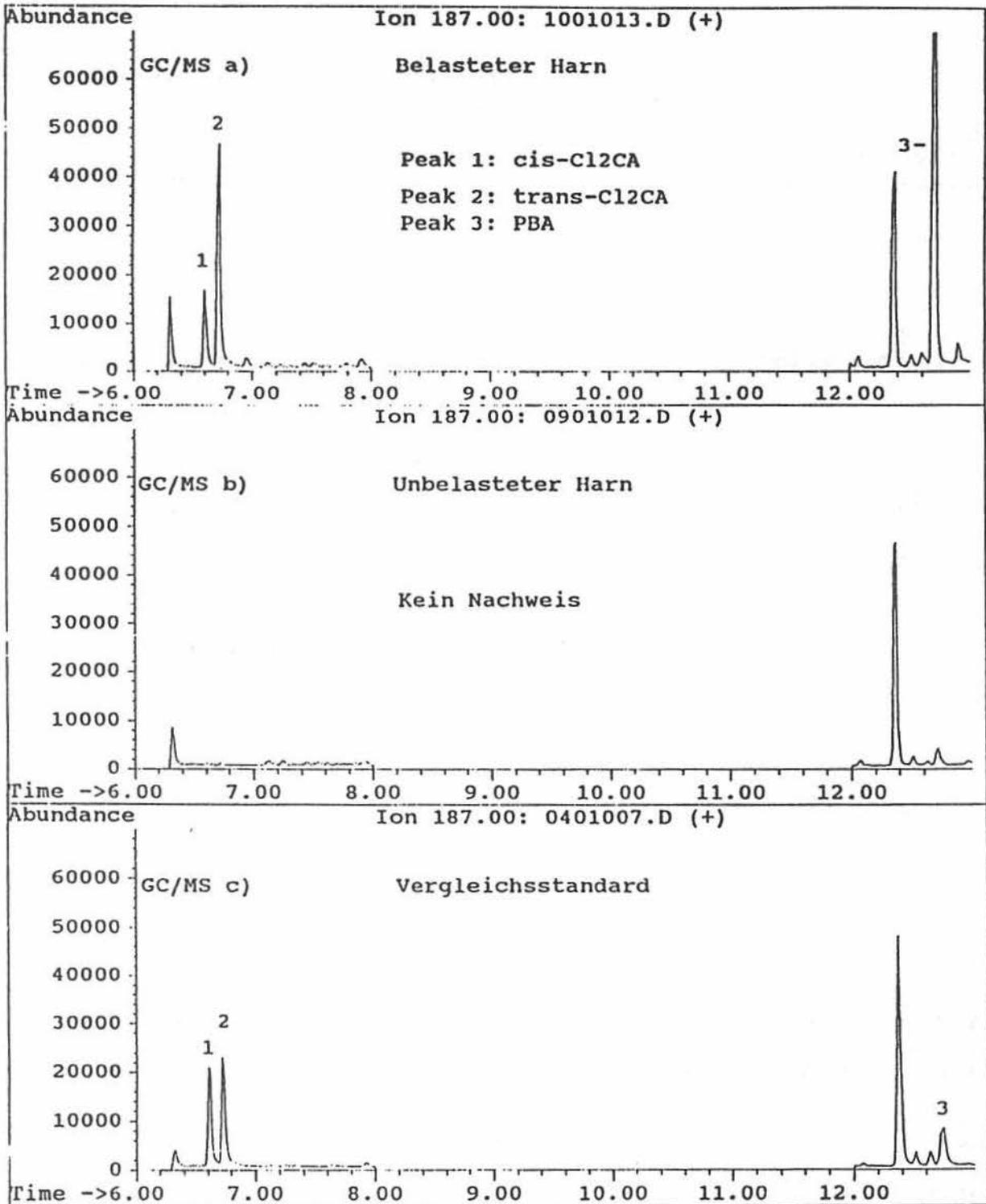


Abb. 5: GC/MS-Chromatogramme (Rtx-5, 30 x 0,25 x 0,25) der methylierten Permethrin - Metaboliten cis-/ trans- Cl₂CA und PBA;
 a) Belasteter Harn (Fall 2); b) Unbelasteter Harn; c) Standard mit 2,5 µg/l Cl₂CA.
 Zur Detektion wurden die signifikanten Fragmentionen 187 und 228 m/z gemessen.

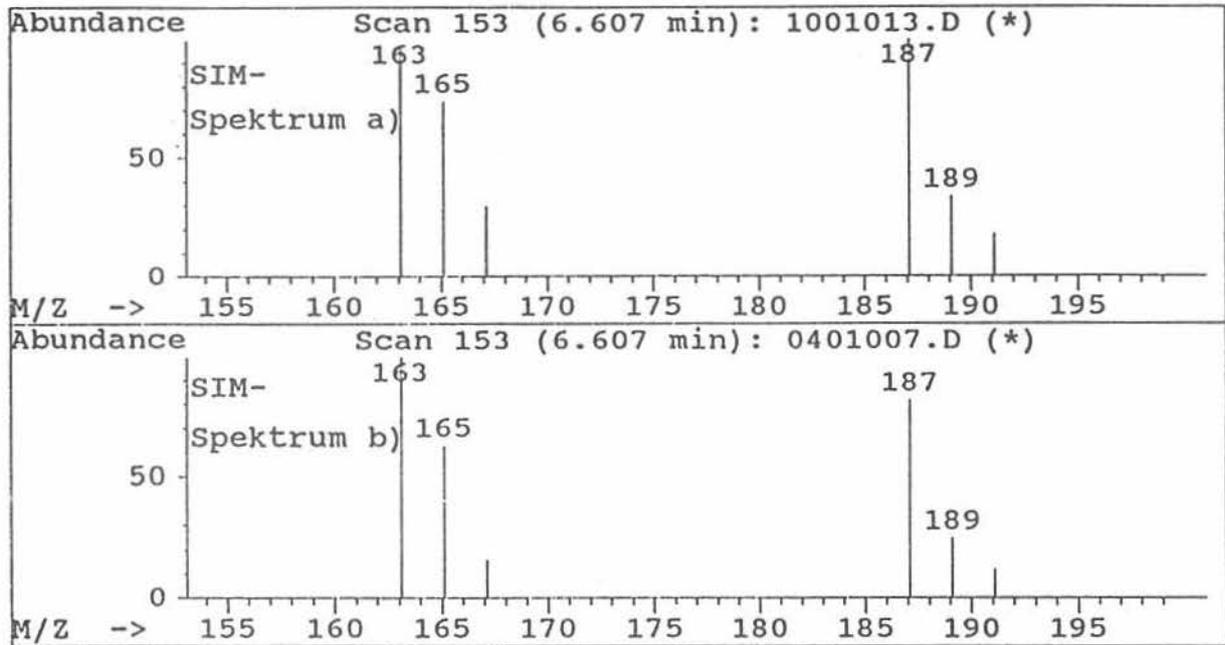


Abb. 6: Vergleich der SIM-Spektren von cis-Cl₂CA in der belasteten Probe (a) (Fall 2) und im Standard (b). Zur Identifizierung wurden die Ionen m/z 163, 165, 167, 187, 189 und 191 herangezogen.

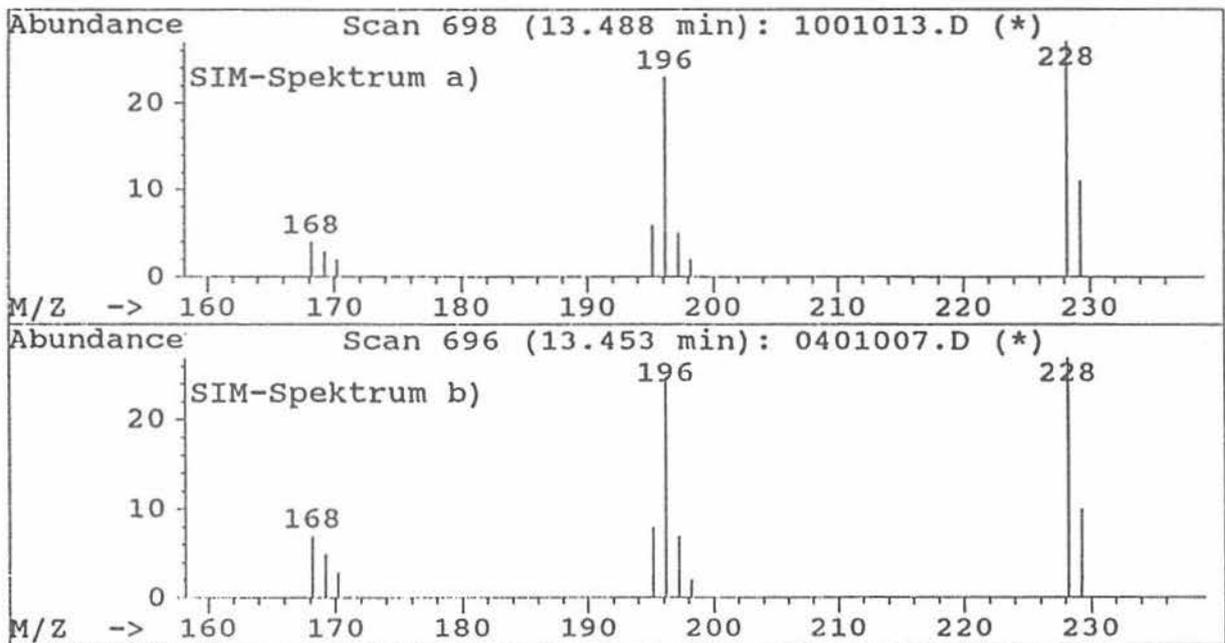


Abb. 7: Vergleich der SIM-Spektren von PBA in der belasteten Probe (a) (Fall 2) und im Standard (b). Zur Identifizierung wurden die Ionen m/z 168, 169, 170, 195, 196, 197, 198, 228 u. 229 herangezogen.

Liste der bisher erschienenen WaBoLu-Hefte ISSN 0175-4211

- 1/1984 E. Lahmann, I. Steinbach, L.-Zh. Zhao, W. Siggelkow, B. Seifert
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in der Stadtluft von Berlin (West)
- 2/1984 B. Seifert, K.-E. Prescher, D. Ullrich
Auftreten anorganischer und organischer Substanzen in der Luft von Küchen und anderen Wohnräumen
- 3/1984 E. Lahmann, K.-E. Prescher
Stickstoffoxide in atmosphärischer Luft und im Regenwasser in Berlin (West)
Untersuchungen und Auswertungen von 1983
- 4/1984 E. Lahmann
Informationsquellen auf dem Fachgebiet Reinhaltung der Luft
- 5/1984 N. Englert
Messung der peripheren motorischen Nervenleitgeschwindigkeit bei Feldversuchen
Anwendung eines Verfahrens zur Erfassung von Schadwirkungen am Nervensystem durch Umwelttoxinen
- 1/1985 Reden anlässlich der Verabschiedung des Leiters des Instituts für Wasser-, Boden- und Luft-
hygiene, Herrn Prof. Dr.med. Karl Aurand, und Amtseinführung seines Nachfolgers, Herrn
Prof. Dr.med. Giselher von Nieding
Berlin, 30. März 1984
- 2/1985 Wilfried Christmann, Michael Erzmann, Harald Irmer
Abwassersituation der Zellstoffindustrie
Stand und Entwicklung der innerbetrieblichen und externen Vermeidungsmaßnahmen
Dezember 1984
- 3/1985 B. Seifert
Blei- und Cadmiumbelastung ausgewählter Innenräume von Häusern in Oker-Harlingerode
1983/84
- 4/1985 R. Leschber und G. Hollederer
Elution von Müllverbrennungsschlacke im Hinblick auf ihre Eignung im Straßen- und Wegbau
- 5/1985 H. Kerndorff, V. Brill, R. Schleyer, G. Milde, P. Friesel
Erfassung grundwassergefährdender Altablagerungen —
Ergebnisse hydrogeochemischer Untersuchungen
- 6/1985 W. Siggelkow
Vergleich von Meßverfahren, Meßsystemen und Grenzwerten für Schwefeldioxid und Schweb-
staub in atmosphärischer Luft
Immissionssituation und Trend für Schwefeldioxid in der Bundesrepublik Deutschland
- 1/1986 1901 WaBoLu 1986 — 85 Jahre Umweltschutz
- 2/1986 G. Klein, H. Wassmann
Phosphoreinträge in den Tegeler See aus Niederschlag und Regenkanalisation und deren Ein-
fluß auf die Sanierung

- 3/1986 Z. Filip, H. Dizer, D. Kaddu-Mulindwa, M. Kiper, J.M. Lopez Pila, G. Milde, A. Nasser, K. Seidel
Untersuchungen über das Verhalten pathogener und anderer Mikroorganismen und Viren im Grundwasser im Hinblick auf die Bemessung von Wasserschutzzonen
- 4/1986 W. Mailahn, W. Rotard
Analyse organischer Mikroverunreinigungen im Wasser
- 5/1986 J.-D. Arneth, H. Kerndorff, V. Brill, R. Schleyer, G. Milde, P. Friesel
Leitfaden für die Aussonderung grundwassergefährdender Problemstandorte bei Altablagerungen
- 6/1986 V. Brill, H. Kerndorff, R. Schleyer, J.-D. Arneth, G. Milde, P. Friesel
Fallbeispiele für die Erfassung grundwassergefährdender Altablagerungen aus der Bundesrepublik Deutschland
- 7/1986 U. Hagendorf, R. Leschber, G. Milde, M. Nerger
Arbeitsmethodische Beiträge zur Erkennung, Ortung und Bewertung von Untergrundkontaminationen am Beispiel leichtflüchtiger Chlorkohlenwasserstoffe
- 8/1986 E. Lahmann, L. Laskus, D. Bake, R. König
Nationale Erprobung der in EG-Richtlinien vorgeschriebenen Verfahren zur Bewertung der Immission
- 1/1987 M. Nerger, J. Trénel, R. Leschber
Wirkung von Erdgashochdruckleitungen auf die Gewässer unter besonderer Berücksichtigung des Grundwasserschutzes (Literaturstudie)
- 2/1987 I. Gans, J. Arndt
Die Verteilung der langlebigen Spaltprodukte Strontium 90 und Caesium 137 des Kernwaffen-Fallouts im Boden
- 3/1987 N. Reichert, St. Vieths, P. Friesel, H. Kerndorff
Literaturstudie zur Anwendbarkeit immunochemischer Methoden in der Pflanzenschutzmittel- und Umweltanalytik
- 4/1987 I. Gans, H.U. Fusban, H. Wollenhaupt u.a.
Radium 226 und andere natürliche Radionuklide im Trinkwasser und in Getränken in der Bundesrepublik Deutschland
- 5/1987 N. Englert
Pseudokrapp und Luftqualität
- 1/1989 M. Lehmann
Entwicklung und Erprobung eines aquatischen in vivo-Mutagenitätstests mit *Xenopus laevis*
- 2/1989 R. König, L. Laskus, E. Eickeler, F. Mahdjour, E. Lahmann
Anwendung der EG-Richtlinie 80/779 am Beispiel eines Schwefeldioxid-Meßnetzes und von Schwebstaub-Meßstellen in hochbelasteten Berliner Stadtteilen

- 3/1989 I. Chorus
Phytoplanktonbiomasse, Artenzusammensetzung und Primärproduktion in der Anfangsphase der Sanierung des Schlachtensees (Berlin)
- 4/1989 N. Englert, R. König, K.-E. Prescher, E. Rodriguez-Hauschild, A. Saal, B. Seifert
Obstruktive Bronchitis und Luftqualität in Berlin (West)
- 5/1989 C. Krause, M. Chutsch, M. Henke, M. Huber, C. Kliem, C. Schulz, E. Schwarz
Umweltsurvey
Band I: Humanbiologisches Monitoring
- 1/1990 F. Wendland, R. Leschber
Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe im Untergrund: biotisch-abiotischer Abbau und Austrag (Literaturstudie)
- 2/1990 E. Lahmann
Informationsquellen auf dem Fachgebiet Reinhaltung der Luft: Fortschreibung
- 1/1991 C. Krause, M. Chutsch, M. Henke, W. Kirschner, M. Kunert, M. Leiske, C. Schulz, E. Schwarz
Umwelt-Survey Band II
Umweltinteresse, -wissen und -verhalten der Bevölkerung der Bundesrepublik Deutschland 1985/86
- 2/1991 C. Krause, M. Chutsch, M. Henke, C. Kliem, M. Leiske, C. Schulz, E. Schwarz
Umwelt-Survey Band IIIa
Wohn-Innenraum: Spurenelementgehalte im Hausstaub
- 3/1991 C. Krause, M. Chutsch, M. Henke, M. Leiske, E. Meyer, C. Schulz, E. Schwarz, R. Wolter
Umwelt-Survey Band IIIb
Wohn-Innenraum: Trinkwasser
- 4/1991 C. Krause, M. Chutsch, M. Henke, M. Huber, C. Kliem, M. Leiske, W. Mailahn, C. Schulz, E. Schwarz, B. Seifert, D. Ullrich
Umwelt-Survey Band IIIc
Wohn-Innenraum: Raumluft
- 5/1991 R. Schleyer, I. Renner, D. Mühlhausen
Beeinflussung der Grundwasserqualität durch luftgetragene organische Schadstoffe
- 6/1991 O. Wilke
Spurenanalytische Untersuchung von 154 Natürlichen Mineralwässern und 7 Heilwässern auf Gehalt und Oxidationszustand von Mangan, Arsen und Chrom
- 7/1991 M. Fischer (Hrsg.)
Beurteilung der Krebsgefahr durch Asbest und andere faserige Feinstäube
Materialien zur umwelthygienischen Beurteilung mineralischer Fasern — Band I
- 8/1991 S. Abelmann, T. Bünger, H.U. Fusban, H. Rühle, H. Viertel, I. Gans
Materialienband zur Radioaktivität in Trinkwasser, Grundwasser, Abwasser, Klärschlamm, Reststoffen und Abfällen
zum Jahresbericht 1988 "Umweltradioaktivität und Strahlenbelastung"

- 1/1992 G. Holleder, R. Hofmann, Z. Filip
Probleme der mikrobiologischen Sanierung eines altölkontaminierten Geländes
 Eine Literaturstudie
- 2/1992 W. Babisch, H. Ising, B. Kruppa, D. Wiens
Verkehrslärm und Herzinfarkttrisiko
 Ergebnisse zweier Fall-Kontroll-Studien in Berlin
- 3/1992 U. Kaiser
Toxikologisches Beurteilungsraster für Grundwasserkontaminationen aus Altablagerungen
- 4/1992 S. Abelman, T. Bünger, H.U. Fusban, H. Rühle, H. Viertel, I. Gans
Materialienband zur Radioaktivität in Trinkwasser, Grundwasser, Abwasser, Klärschlamm, Reststoffen und Abfällen
 zum Jahresbericht 1989 "Umweltradioaktivität und Strahlenbelastung"
- 1/1993 H. Kerndorff, R. Schleyer, H.H. Dieter
Bewertung der Grundwassergefährdung von Altablagerungen
 Standardisierte Methoden und Maßstäbe
- 2/1993 E. Schwarz, M. Chutsch, C. Krause, C. Schulz, W. Thefeld
Umwelt-Survey. Bd. IVa: Cadmium
- 3/1993 R. Möller et al.
Standardisierte Toxizitätspotentiale von Grund-/Trinkwasser-Kontaminanten
- 4/1993 R. Schleyer
Kartierung der Verschmutzungsempfindlichkeit von Grundwasser durch multivariate statistische Auswertung geologischer, geographischer und hydrogeochemischer Daten
- 5/1993 S. Abelman, T. Bünger, H. Rühle, H. Viertel
Materialienband 1990 zur Radioaktivität in Trinkwasser, Grundwasser, Abwasser, Klärschlamm, Reststoffen und Abfällen
 zum Jahresbericht 1990 "Umweltradioaktivität und Strahlenbelastung"
- 6/1993 S. Abelman, T. Bünger, H. Rühle, H. Viertel
Materialienband 1991 zur Radioaktivität in Trinkwasser, Grundwasser, Abwasser, Klärschlamm, Reststoffen und Abfällen
 zum Jahresbericht 1991 "Umweltradioaktivität und Strahlenbelastung"
- 7/1993 W. Bernigau, K. Becker, M. Chutsch, M. Henke, C. Krause, C. Schulz, E. Schwarz, M. Thefeld
Umwelt-Survey. Bd. IVb: Blei
- 1/1994 P. Gowik, H. H. Dieter, N. Litz
Meß- und Vergleichswerte von Nitro-/Aminoaromaten und weiterer Sprengstoff-typischer Verbindungen im Boden, Sicker- und Grundwasser — Literaturstudie —
- 2/1994 U. Kaiser (Hrsg.)
Umweltmedizinischer Informationsdienst UMID
Sammelband 1992/1993