

Biomonitoring bei der Verwendung von PAK-haltigen Holzschutzmitteln

**Ergebnisse aus dem BAuA-Projekt F 1809
Arbeitsplatzbelastungen bei der
Verwendung von bioziden Produkten
Teil 4: Holzschutzmittel**

25.11.2009

Freya Riechert, Gruppe 4.2 „Biomarker“

Inhalt

- 1. Hintergrund des Projektes**
- 2. Steinkohlenteeröle / Kreosote**
- 3. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)**
- 4. Biomonitoringdaten aus der BAuA-Studie**

25.11.2009

Hintergrund

- Biozid-Richtlinie (98/8/EG) → europäisch
- Deutsches Biozidgesetz (28.6.2002) → national



Zulassungsverfahren für Biozidprodukte

Holzschutzmittel wurden von der EU als Wirkstoffe mit besonderen Risiken beurteilt → bevorzugte Bearbeitung

Aber: es standen nur wenige Informationen und Messdaten zur Risikobewertung am Arbeitsplatz zur Verfügung

25.11.2009

→ F 1809

- **Arbeitsplatzmessungen**

(R. Hebisch, J. Karmann, D. Holthenrich,
BAuA Dortmund)

- **Innere Belastung? Biomonitoring!**

(F. Riechert, M. Berger, N. Kersten,
BAuA Berlin)

→ **Steinkohlenteeröle**: Holzschutzmittel, die
polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
(PAK) enthalten

25.11.2009

Steinkohlenteeröle / Kreosote

- Destillationsprodukt aus Steinkohlenteer (Siedebereich ca. 200 – 355 °C)
- chemische Zusammensetzung abhängig von
 - → der Herkunft der Steinkohle
 - → der Destillationstemperatur

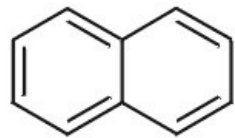
d.h.: die Bestandteile des Kreosotes können variieren

Hauptbestandteile sind jedoch die PAK

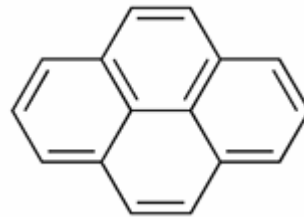
25.11.2009

PAK – Pyrolyseprodukte aus organischem Material

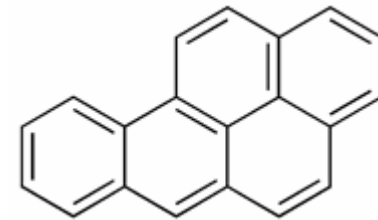
- Organische Verbindungen, die aus mindestens zwei aromatischen Ringen bestehen, an denen sich Substituenten befinden können
- Es gibt mehrere hundert PAK, die in der Umwelt und am Arbeitsplatz immer als Gemisch auftreten, z. B.



Naphthalin



Pyren



Benzo(a)pyren

25.11.2009

Gesundheitliche Auswirkungen

PAK haben eine geringe akute Toxizität, v. a. :

Haut: Reizungen, Phototoxizität/-sensibilisierung

ABER: **kanzerogen** - Haut, Lunge -
(Harnblase, oberer Atmungs- und Verdauungstrakt)

 **Expositionsüberwachung**

25.11.2009

Ambient Monitoring

Analyse:

16 EPA-PAK (u. a. Pyren, Benzo(a)pyren)

Ausgewählt nach: Vorkommen, Persistenz, Toxizität

US-Umweltbehörde (EPA)

**Aber: PAK werden auch über die Haut und den
Gastrointestinaltrakt aufgenommen!**

25.11.2009

Biomonitoring

Hauptmetabolit von Pyren, der in messbaren Mengen renal ausgeschieden wird

Es gibt eine etablierte Nachweismethode

1-Hydroxypyren im Urin (1-OHP)

Gut untersucht im arbeitsmedizinischen und umweltmedizinischen Bereich

Referenzwert vorhanden:
0,3 µg/g Kreatinin
für die nicht rauchende
Allgemeinbevölkerung
(Kommission „Human-Biomonitoring“ des
Umweltbundesamtes)

25.11.2009

Studie: Hochexponierte Probanden

- **21 Mitarbeiter aus 3 Betrieben, die Hölzer mit Steinkohleteerölen im Kesseldruckverfahren imprägnieren:**
 - **Imprägnieren / Arbeit am Kessel**
 - **Aufplattung**
- **Alter:** im Median 48 Jahre (34 – 58 Jahre)
- **Geschlecht:** ausschließlich männliche Beschäftigte
- **Raucherstatus:** 10 Nichtraucher, 11 Raucher

25.11.2009

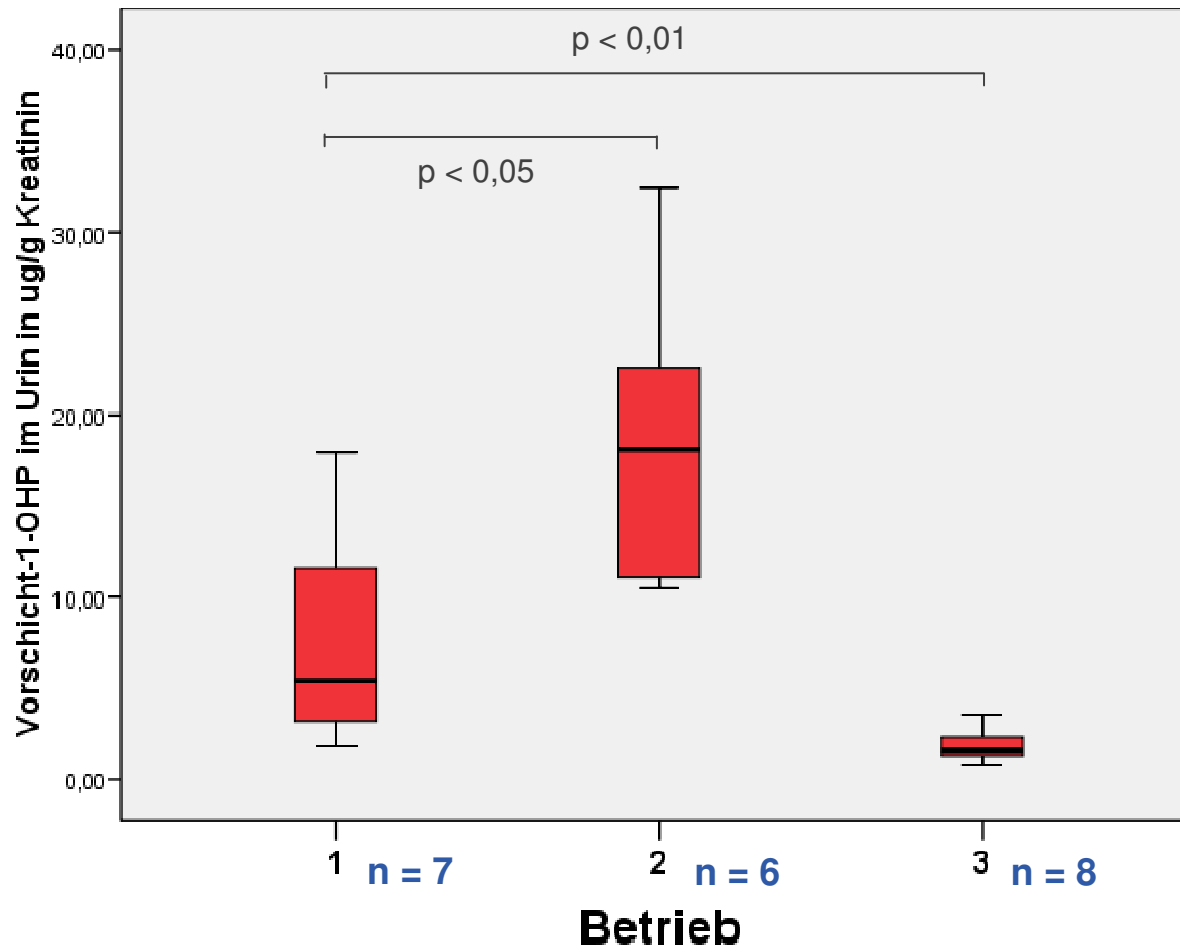
Protokoll

- **Fragebogen (z. B. Raucherstatus)**
- **2 Urinproben:**
 - **Vorsicht** (Montags vor Schichtbeginn)
 - **Nachtschicht** (Donnerstags am Schichtende)

In beiden Proben wurden **1-Hydroxypyren** und **Kreatinin** bestimmt

25.11.2009

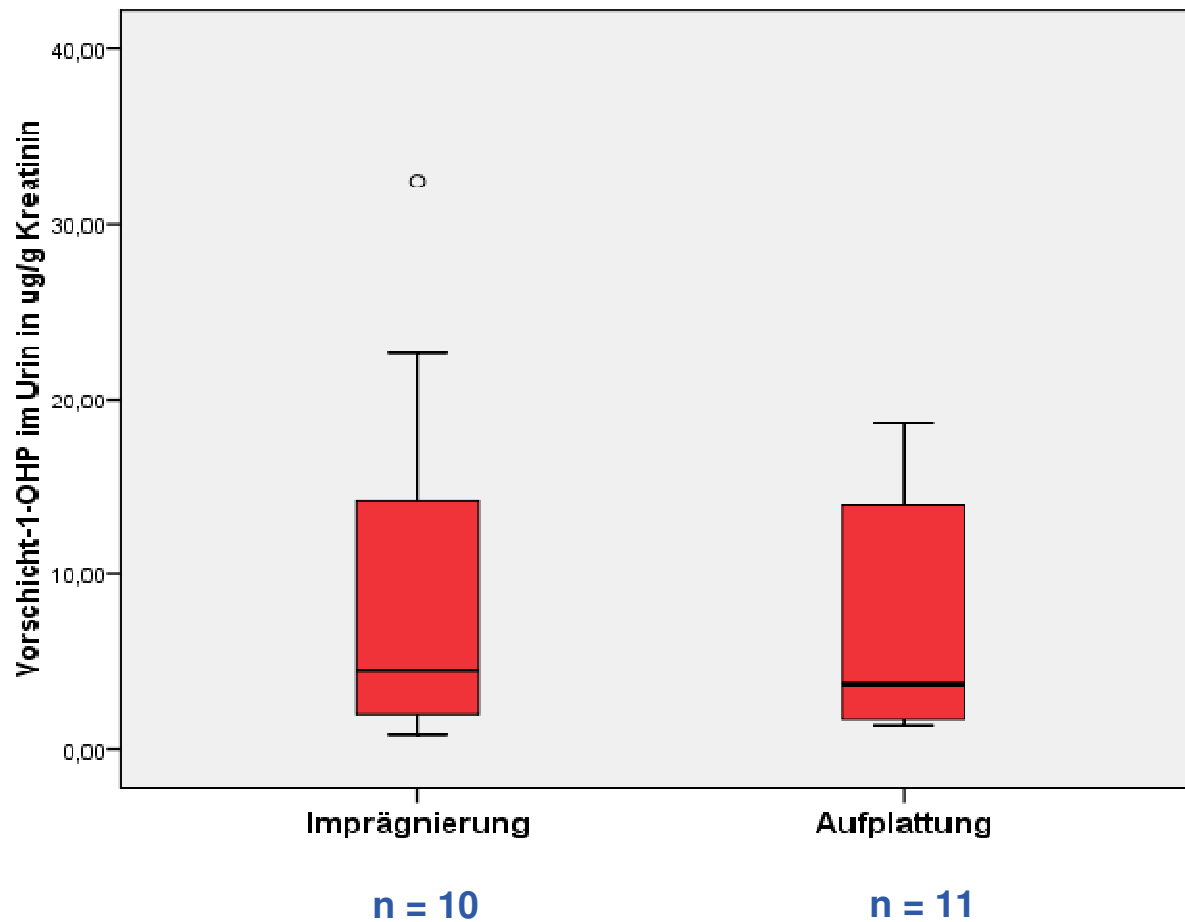
Vorsicht – 1-OHP im Urin, aufgeschlüsselt nach Betrieben



Mann-Whitney-Test

25.11.2009

Vorschicht – Imprägnierung vs. Aufplattung (Betriebe 1 bis 3 gemeinsam)



**Kein
signifikanter
Unterschied**

($p = 0,809$, Mann-Whitney-Test)

25.11.2009

Vorsicht

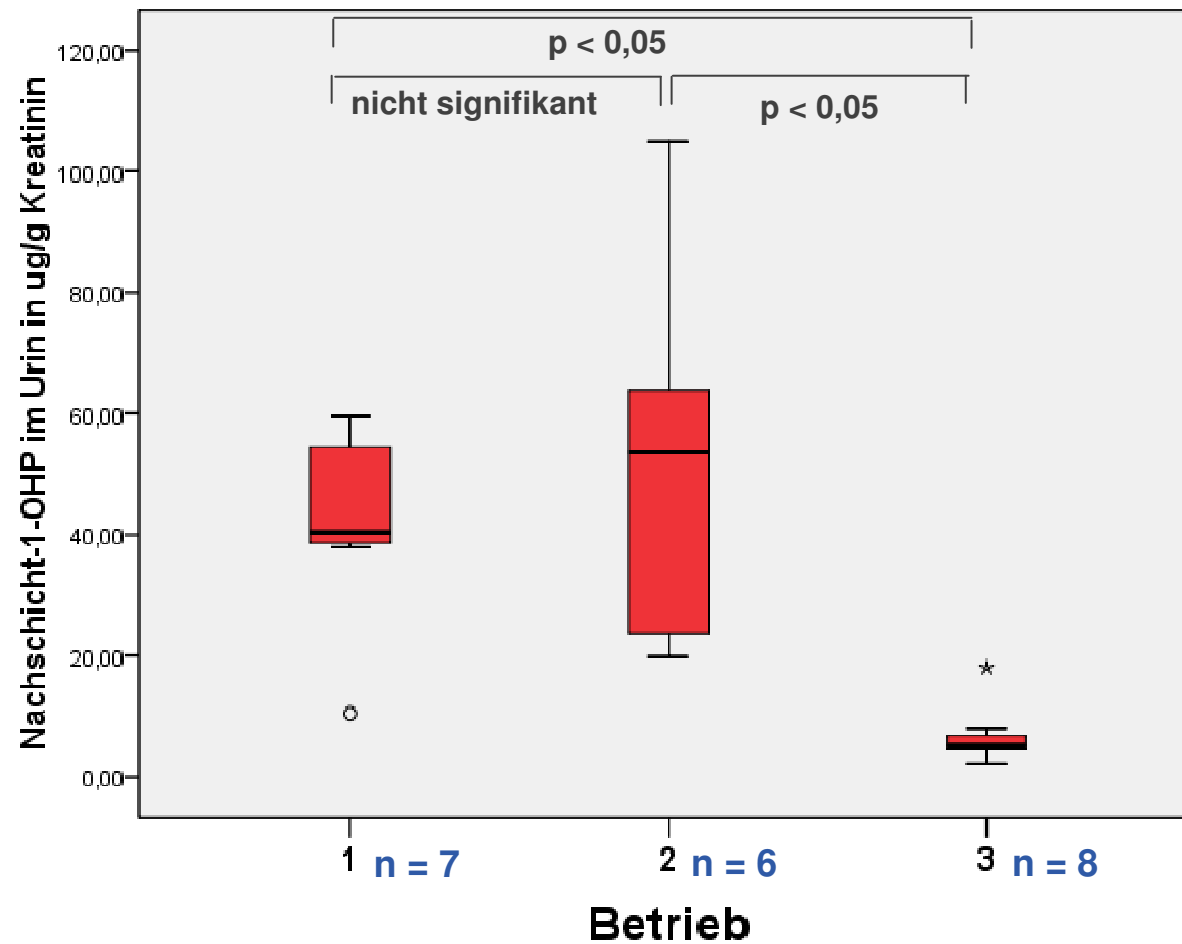
Ein Imprägnierer (Raucher) hatte vor
Abgabe der Vorsichturinprobe 6
Wochen Urlaub

→ 1-OHP im Urin = 2,7 µg/g Kreatinin

95. Perzentile für Raucher liegt bei
0,73 µg/g Kreatinin

Umweltsurvey 1998

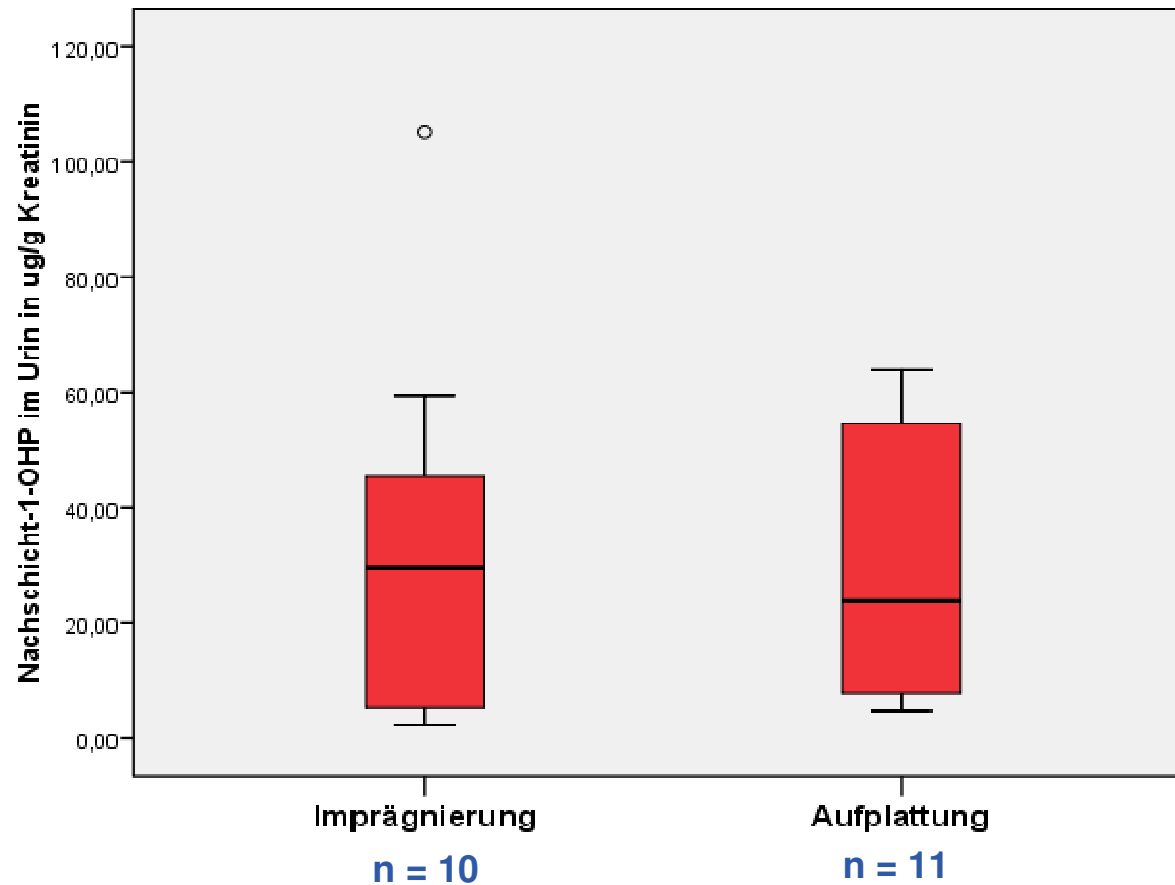
Nachschicht – 1-OHP im Urin, aufgeschlüsselt nach Betrieben



Mann-Whitney-Test

25.11.2009

Nachschicht – Imprägnierung vs. Aufplattung (Betriebe 1 bis 3 gemeinsam)

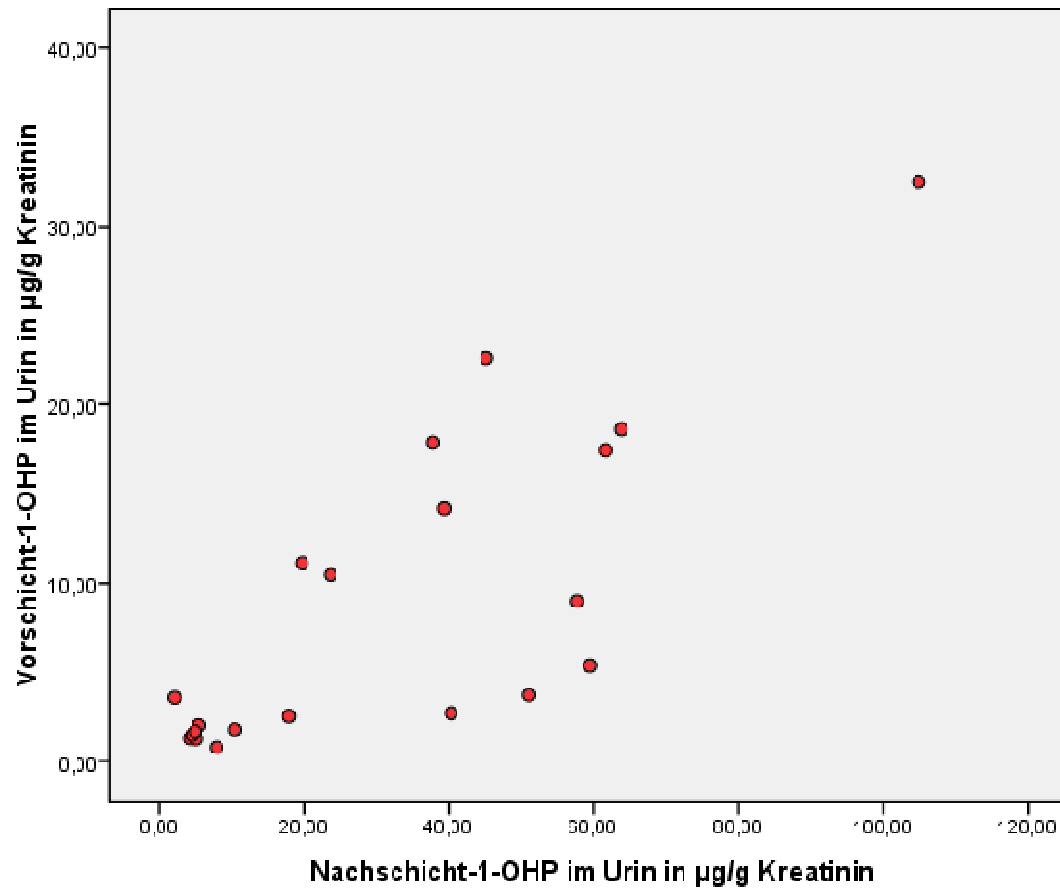


**Kein
signifikanter
Unterschied**

(p = 0,809, Mann-Whitney-Test)

25.11.2009

Korrelation / Vor- und Nachschicht-1-OHP



Korrelationskoeffizient
 $r_s = 0,775$ (Spearman)

$n = 21$

25.11.2009

Unterschiede zwischen den Betrieben

- **Inhalative Belastung?**

Wegen anderer Zielsetzung sind die Daten der Luftmessungen aus F 1809 nur eingeschränkt für die Beurteilung der Biomonitoringdaten verwendbar

→ in keiner Luftmessung wurde Benz(o)apyren nachgewiesen

- **Dermale Belastung?**

- **Persönliche Schutzmaßnahmen?**

- **Arbeitshygiene?**

25.11.2009

Vergleich mit anderen Gewerken (nach Preuss et al., 2003)

Gewerk	1-OHP im Urin ($\mu\text{g/g}$ Kreatinin) Median	1-OHP im Urin ($\mu\text{g/g}$ Kreatinin) 90. Perzentile	
Teerölimprägnierung	23,71	63,44	n = 21
Herstellung von Feuerfestmaterialien	11,27	48,07	n = 68
Herstellung von Graphitelektroden	8,65	37,22	n = 71
Verarbeitung von Feuerfestmaterialien	5,17	22,04	n = 43
Kokerei	4,30	17,27	n = 47
Teerdestillation	1,51	4,41	n = 18

25.11.2009

Zusammenfassung

- Beschäftigte in der Imprägnierung und in der Aufplattung haben eine hohe innere Belastung mit PAK gemessen am 1-OHP-Wert im Urin, verglichen mit dem Referenzwert und mit anderen Gewerken
 - Eine hohe innere Belastung ist auch nach einem freien Wochenende noch nachweisbar
 - Auch nach 6 Wochen Urlaub lag der 1-OHP-Wert nicht unterhalb der 95. Perzentile für Raucher
- Es besteht eine dauerhafte erhöhte innere Belastung mit PAK

25.11.2009

Schlusswort

„Wenn die 1-Hydroxypyren-Konzentration im Urin über längere Zeit hinweg erhöht ist, ist ein zusätzlicher Beitrag zum Krebsrisiko durch PAK anzunehmen.“

Aus der Stellungnahme der Kommission „Human-Biomonitoring“ des Umweltbundesamtes

„1-Hydroxypyren im Urin als Indikator einer inneren Belastung mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) – Referenzwert für 1-Hydroxypyren im Urin“

25.11.2009