

Pyrethroide

Pyrethroide sind synthetische Insektizide, die sich strukturell von den Pyrethrinen (Chrysanthemen-Extrakt= Pyrethrum) ableiten. Gegenüber den Pyrethrinen zeichnen sie sich durch höhere Resistenz und stärkere insektizide Wirkung aus (siehe Abb. 1). Die Pyrethroide werden in Land und Forstwirtschaft, zur Tierhygiene, als Eulanisierungsmittel, als Holzschutzmittel und als Wirkstoff gegen Hygiene und Vorratsschädlinge z. B. Fliegen, Motten, Ameisen, Silberfischchen u.a. eingesetzt. Der Mensch nimmt Pyrethroide über Haut und Lunge sowie mit der Nahrung auf. Bei Anwendung in Innenräumen besteht für die Bewohner die Gefahr einer Pyrethroid Intoxikation. Bei der akuten Vergiftung können Pyrethroide direkt im Blut nachgewiesen werden. Im häufigeren Falle einer chronischen Belastung findet man im allgemeinen keine Pyrethroide im Blut, sondern nur die entsprechenden Metaboliten im Harn.

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. Pathophysiologie Pyrethroide haben nur eine kurze Verweildauer im Blut, da sie sich im Fett- und Nervengewebe einlagern, oder nach Metabolisierung schnell im Harn ausgeschieden werden. (HWZ: > 14 Tage, bei Ratten). Aus Permethrin, Cypermethrin und Cyfluthrin entstehen zum großen Teil die Metaboliten Cl₂CA und PBA, aus Deltamethrin Br₂CA und PBA (Abb. 2). Sie sind chemisch stabil.

Klinik

Bei ingestiven Vergiftungsfällen stehen als Initialsymptome epigastrische Schmerzen, Übelkeit und Erbrechen im Vordergrund. Bei inhalativen Intoxikationen treten oft Reaktionen der Haut sowie der Schleimhäute der oberen Luftwege auf.

In Tabelle 1 sind die häufigsten Symptome einer chronischen Belastung mit Pyrethroiden aufgeführt (1). Bei schweren Vergiftungen reichen die neurologischen Ausfallserscheinungen bis hin zu grobem Muskelfaszikulieren, Krampfanfällen, Bewusstseinsstörungen und Koma.

Kasuistik

Auf Anraten eines Tierarztes waren wegen eines Hundeflohbefalls in der gesamten Wohnung inklusive der Matratzen, des Kinderspielzeuges und verschiedener Kleidungsstücke 4 Flaschen eines permethrinhaltigen Sprays (à 250ml mit 1% Permethrin) versprüht worden. Bis auf eine gründliche Lüftung der Wohnung nach 3-stündiger Einwirkung wurden keine Dekontaminationsmaßnahmen durchgeführt.

Beschwerdebild: Trockene Nasenschleimhaut mit borkigen Belägen und blutigem Sekret, zunehmende Unruhe und Schlafstörungen.

Ca. 1 Monat später wurde die Wohnung gewechselt und die behandelten Matratzen, Kleidungsstücke sowie Kinderspielzeuge in die neue Wohnung mitgenommen. Zwischenzeitlich war mit einem

neuen Staubsauger in der neuen Wohnung eine über 18 Tage kumulative Staubprobe gewonnen worden. U. a. wurden auch die Matratzen abgesaugt. Der Permethringehalt dieser Staubsaugerprobe betrug 73 mg/kg. Die behandelten Matratzen wurden auf Anraten aus der Wohnung entfernt und die behandelten Textilien und das Kinderspielzeug mehrmals mit Seifenlösung gewaschen. Noch ca. eine Woche nach diesen Reinigungsmaßnahmen konnten Permethrin-Metaboliten im Harn nachgewiesen werden (1. Person: 0,9 µg/L, 2. Person: 1,7 µg/L „Cl₂CA“).

Labor

Da bei einer Pyrethroid-Vergiftung alle üblichen Laborparameter nur untypisch verändert sind (außer einer häufiger zu beobachtenden Erhöhung der δ-Aminobuttersäure im Liquor) muss der direkte Nachweis der Noxe angestrebt werden. Dieses sind die Pyrethroid-Metaboliten im Harn, die bei der häufiger auftretenden chronischen Intoxikation auch noch nach Expositionsende nachweisbar sind (2).

Die Probenvorbereitung und Chromatographie von Cl₂CA erfolgte in Anlehnung an die Methodik von C. V. Eadsforth (3). Br₂CA und PBA werden analog analysiert. Für die Chromatographie kommt ein GC-MS/MS zum Einsatz. Vergleichsspektren belasteter und unbelasteter Proben (Abb. 3 und 4). Aus dem ange-

Symptome	Häufigkeiten (%)
Schwindel	61
Übelkeit	60
Schwächegefühl	57
Appetitlosigkeit	45
Kopfschmerzen	45
Ermüdung	26
Engegefühl	13
Palpitationen	13
Parästhesien	12

Tab. 1: Symptome einer chronischen Belastung mit Pyrethroiden

gebenen Spektrenvergleich ergibt sich eindrucksvoll, dass die Pyrethroid-Metaboliten auf diesem Wege sicher bestimmt werden können.

Die Bestimmungsgrenze (LOQ) dieser Methodik liegt bei 0,1 - 0,3 µg/L je Komponente.

Untersuchungsmaterial

- Urin nach max. Belastungsphase, 30 ml (z. B. morgens/nach Arbeitsende)
- Hausstaub (Fremdlabor)

Indikationen

1. Unklare neurologische Symptomatik
2. V. a. Pestizidanwendung (anamnestisch)
3. Erhöhte Pyrethroid-Belastung in der Arbeits- oder Wohnumgebung

Die Bestimmung der Metaboliten anderer Biozide wird zur Zeit erarbeitet.

Literatur

1. He F. Clinical manifestations and diagnosis of acute pyrethroid poisoning. Arch Toxicol 1989; 63:54-58

2. Hoppe HW. Biomonitoring bei Pyrethroid-Exposition. Nachweis von Pyrethroid-Metaboliten im Harn. Wa Bo Lu-Hefte 1994; 3: 103-111
3. Eadsforth CV. Human dose-excretion studies with pyrethroid insecticides. Xenobiotica 1988; 18: 603-614
4. J. Angerer, W. Butte, H.W. Hoppe et al.: Pyrethroid metabolites. In: J. Angerer u. K.H. Schaller (eds.): Analyses of Hazardous Substances in Biological Materials, Vol. 6.. DFG, Wiley-VCH

Abb. 1: Auswahl häufig eingesetzter Pyrethroide

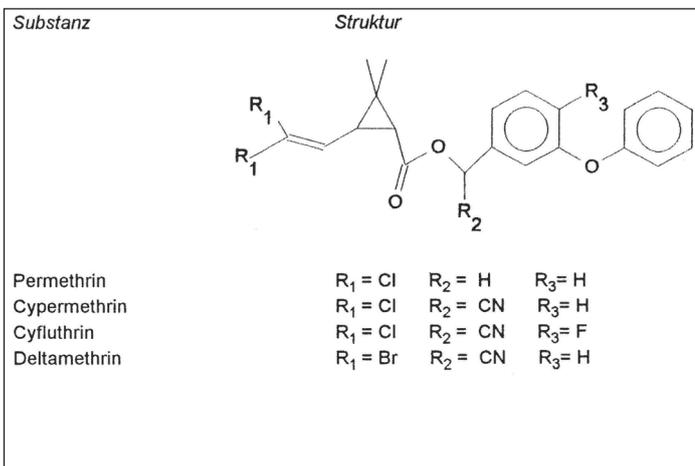


Abb. 2: Auswahl relevanter Pyrethroide-Metaboliten (Säugetier)

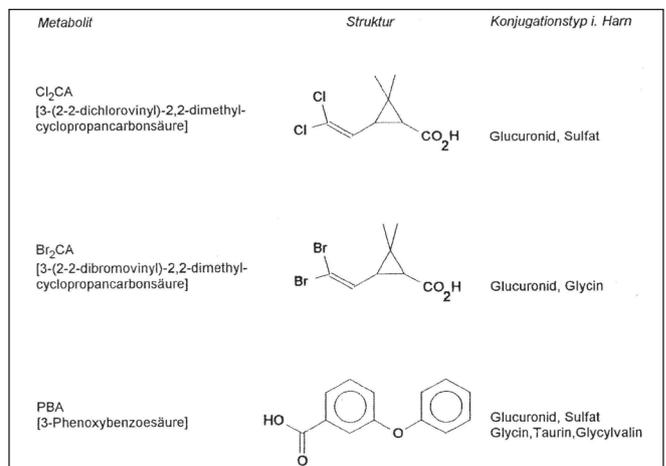


Abb. 3: GC/MS-Chromatogramme der methylierten Permethrin-Metaboliten cis- und trans- Cl₂CA und PBA: 2 a) Belasteter Harn; b) Unbelasteter Harn; c) Standard mit 1 µg/l Cl₂CA. Zur Detektion wurde das signifikante Fragmentation m/z 187 gemessen. Die Identität wurde zusätzlich auf dem GC/CD-System abgesichert (nicht abgebildet).

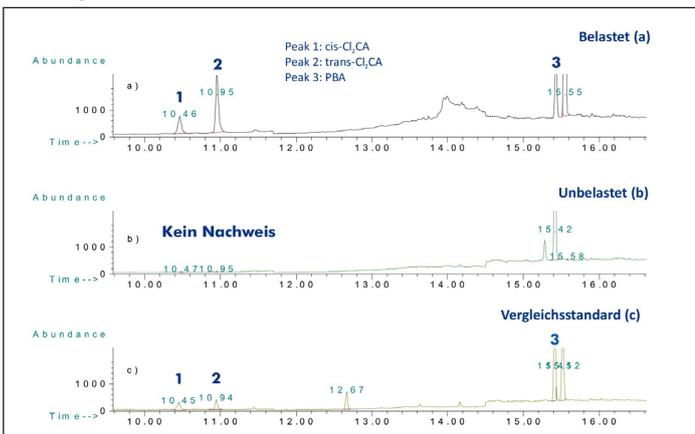
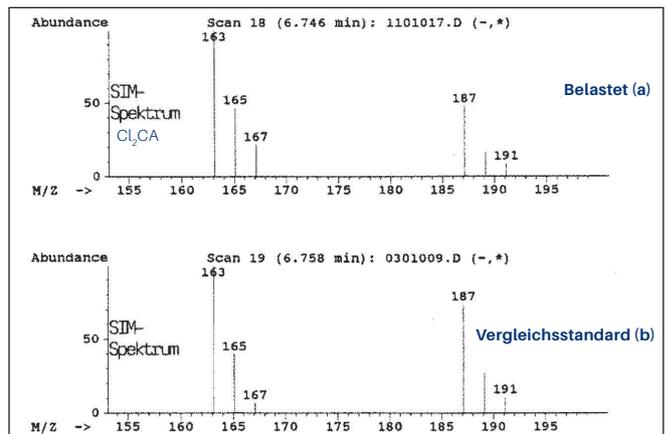


Abb. 4: Vergleich der SIM-Spektren von cis-Cl₂CA in der belasteten Probe (a) und im Standard (b). Zur Identifizierung 2 wurden die Ionen m/z 163, 165, 167, 187, 189 und 191 herangezogen.



Stand: 7/2024