

Das Verdampfen von Oxalsäure – ein sicheres Verfahren für den Anwender?

Arbeitshygienische Untersuchungen zum Verdampfungs- und Sprühverfahren der Oxalsäure

Thomas Gump^{1,2}, Klaus Drysch¹, Mahmoud Radjaipour¹
und Peter C. Dartsch³

¹ Institut für Arbeits- und Sozialmedizin, Universität Tübingen, Tübingen

² Bezirksklinikum Ansbach, Ansbach

³ Dartsch Scientific GmbH, Horb a.N.

Korrespondenzadresse

Prof. Dr. rer. nat. Peter C. Dartsch, Dartsch Scientific GmbH, Tauchsteinweg 5,
D-72160 Horb am Neckar, E-Mail: info@dartsch-scientific.com

Abstract

Die Anwendung von Oxalsäure zur Behandlung der Varroatose mittels Verdampfungs- oder Sprühverfahren gilt als hochwirksam und bienenverträglich. Allerdings bestehen in der Imkerschaft Bedenken hinsichtlich der Anwendersicherheit, insbesondere beim Verdampfungsverfahren. Bislang lagen hierzu keine Untersuchungen vor. Die hier vorgestellte Studie zeigt, daß der geltende Grenzwert für die Oxalsäure-Konzentration in der Luft an Arbeitsplätzen bei beiden Verfahren deutlich unterschritten wird. Bei sachgerechter Anwendung besteht kein gesundheitliches Risiko für den Imker.

Am Institut für Arbeits- und Sozialmedizin der Universität Tübingen wurde die Anwendersicherheit sowohl beim Verdampfungs- als auch beim Sprühverfahren der Oxalsäure erstmals systematisch untersucht. 20 Imker im Raum Süddeutschland beteiligten sich im Oktober 2001 an der Studie. Während der jeweiligen Oxalsäure-Behandlungen wurden Luftproben in Atemnähe des Imkers gewonnen. Diese Proben wurden anschließend im chemisch-analytischen Labor auf ihren Oxalsäure-Gehalt hin analysiert. Die Ergebnisse wurden mit dem bestehenden Grenzwert für die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) von Oxalsäure verglichen. Die Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 900 des Bundesministeriums für Arbeit und Sozialordnung begrenzt die maximale Konzentration von Oxalsäure in der Luft an Arbeitsplätzen auf $1,0 \text{ mg/m}^3$ [4].

Der Stoff, von dem die Rede ist

Oxalsäure ist eine in der Natur verbreitet vorkommende organische Säure, die der Mensch täglich über die Nahrung aufnimmt. Insbesondere in Gemüsesorten wie Spinat, Mangold, Rhabarber und Sauerampfer ist sie in Mengen bis 6,5 Gramm pro Kilogramm Gemüse enthalten [6]. Sie entsteht aber auch als Abbauprodukt von Vitamin C und der Aminosäure Glycin im Körper des Menschen selbst. Dennoch kann Oxalsäure für den Menschen schädlich sein, wenn sie in zu großen Mengen in den Organismus aufgenommen wird. Insbesondere eine Schädigung der Nieren durch Bildung von Kalziumoxalat-Steinen kann die Folge sein [5]. Daher ist der obengenannte MAK-Wert nötig, um Arbeitnehmer vor Gesundheitsschäden zu bewahren. Die Relevanz dieses Grenzwertes ergibt sich auch daraus, daß Oxalsäure in der Textilindustrie zum Beizen von Wolle, in Schreinereibetrieben als Holzbleichmittel und im Friseurhandwerk als Haarkosmetikzusatz gebräuchlich ist [1]. Im übrigen nennt die TRGS 900 auch einen MAK-Wert für die in der Varroato-

se-Behandlung verbreitetere Ameisensäure, dessen Einhaltung in der imkerlichen Praxis bisher nicht untersucht wurde [4].

20 teilnehmende Imker, 244 Oxalsäure-Behandlungen

Im Oktober 2001 wurden im Rahmen der vorliegenden Untersuchung 20 Imker bei ihren Oxalsäure-Behandlungen begleitet. Zehn Imker benutzten den VarroxB®-Verdampfer der Fa. Andermatt Biocontrol AG entsprechend der dem Gerät beiliegenden Gebrauchsanweisung. Einzargige Magazine wurden mit 1 g Oxalsäure behandelt, zweizargige Magazine und Trogbienen mit 2 g Oxalsäure [11]. Zehn Imker wendeten das Sprühverfahren nach der bewährten Methode mit 3%iger Oxalsäure-Lösung an [10]. Jeder Imker behandelte zehn bis 21 seiner Bienenvölker; insgesamt 244 Völker. Die Imker benötigten für ihre Arbeiten beim Verdampfungsverfahren durchschnittlich 100 Minuten (8 Minuten pro Volk) und beim Sprühverfahren durchschnittlich 111 Minuten (9 Minuten pro Volk). Während dieser gesamten Arbeitszeit filterte die Probennahme-Apparatur Oxalsäure-Partikel aus der Arbeitsplatzluft.

Untersuchungsmethode

Um Meßwerte mit einem MAK-Wert vergleichen zu können, muß die Methode der Probennahme bestimmten Anforderungen genügen, die in der TRGS 402 des Bundesministeriums für Arbeit und Sozialordnung festgelegt sind [3]. Im Falle der Oxalsäure muß die Probennahme jenen Teil der luftgetragenen Partikel aufsammeln, den ein durchschnittlicher Mensch am selben Aufenthaltsort ohne Atemschutzmaske einatmen würde. Diese sogenannte einatembare Partikelfraktion ist in den Abscheidekurven der Norm DIN EN 401 definiert [7]. In der vorliegenden Studie wurde auf Standardmethoden zurückgegriffen, um die Konformität zur DIN EN 401 zu gewährleisten. Die verwendete Probennahme-Apparatur ist eine Entwicklung des Berufsgenossenschaftlichen Instituts für Arbeitssicherheit (BIA). Die Oxalsäure-Partikel wurden entsprechend einer Untersuchungsmethode der US-amerikanischen Occupational Safety and Health Administration (OSHA) mittels Zellulose-Ester-Membranfilter der Porengröße 0,8 µm aus der Luft gefiltert [9]. Die Membranfilter wurden in den genormten Probensammelkopf eingelegt. Dieser wurde mit einer leistungsstabilisierten Luftsammelpumpe und einem Volumenmeßgerät verbunden (Abb. 3). Der auf einen Ständer montierte Probensammelkopf wurde, so nahe wie es möglich war, ohne den Imker bei seinen Arbeiten zu behindern, an den Entstehungsort des Oxalsäure-Aerosols herangeführt: Beim Verdampfungsverfahren innerhalb eines Umkreises von einem Meter und etwas oberhalb des Fluglochs, durch das der VarroxB®-Verdampfer eingeführt wurde (Abb. 5

und 6). Beim Sprühverfahren innerhalb eines Umkreises von einem Meter vom Ort des Sprühens, etwa auf Schulterhöhe des Imkers (Abb. 4). Nach Abschluß der Probennahmen wurden die mit Oxalsäure belegten Membranfilter ins Labor des Instituts für Arbeits- und Sozialmedizin der Universität Tübingen verbracht, wo die weitere Analytik erfolgte. Die Oxalsäure wurde mit bidestilliertem Wasser vom Filter gelöst und nach einer bewährten Methode mittels Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) gemessen [8].

Ergebnis: sämtliche Messungen deutlich unterhalb des Grenzwertes

Die Auswertung der Messungen erbrachte ein eindeutiges Ergebnis: Bei keinem der 20 teilnehmenden Imker wurde auch nur die Hälfte des Oxalsäure-Grenzwertes von $1,0 \text{ mg/m}^3$ erreicht (Tab. 1). Der Mittelwert der zehn Messungen beim Verdampfungsverfahren lag bei $0,23 \text{ mg/m}^3$, der Mittelwert der zehn Messungen beim Sprühverfahren bei $0,22 \text{ mg/m}^3$. Zwischen den beiden Behandlungsverfahren war kein signifikanter Unterschied festzustellen (Abb. 1). Zum besseren Verständnis dieser Ergebnisse müssen wir uns kurz mit der Definition von MAK-Werten befassen: MAK-Werte sind so gewählt, daß für einen Arbeitnehmer kein gesundheitlicher Schaden zu erwarten ist, wenn er sich bei einer Tagesarbeitszeit von 8 Stunden ein ganzes Arbeitsleben lang an Arbeitsplätzen aufhält, an denen die Luftkonzentration des jeweiligen Gefahrstoffs den Grenzwert nicht überschreitet [4]. Nach den vorliegenden Daten dürfte also ein Imker gewerblich das ganze Jahr hindurch 40 Stunden pro Woche Oxalsäure-Behandlungen durchführen, ohne sich gesundheitlich zu schädigen.

Bedeutung der Ergebnisse für die imkerliche Praxis

Mit dem Verdampfungs- und dem Sprühverfahren der Oxalsäure stehen den Imkern Behandlungsmöglichkeiten der Varroatose zur Verfügung, deren Wirksamkeit und Bienenverträglichkeit bereits überzeugend nachgewiesen wurde [11]. Allerdings bestanden dahingehend Bedenken, daß insbesondere das Verdampfungsverfahren für den Anwender gesundheitsschädlich sei. Übervorsichtige Wissenschaftler rieten deshalb von der Anwendung ab oder empfahlen Schutzmaßnahmen, wie beispielsweise das Tragen einer ABC-Schutzausrüstung, die das Verfahren für die Imker unpraktikabel machen. Mit der vorliegenden Untersuchung können die Vorbehalte gegenüber beiden Verfahren bezüglich möglicher Gesundheitsrisiken ausgeräumt werden, sachgemäße Anwendung vorausgesetzt.

Welches Risiko bleibt?

Bei der Beurteilung der Gefährdung durch Oxalsäure muß unterschieden werden zwischen einer systemischen und einer lokal-reizenden Wirkung. „Systemisch“ bedeutet, daß Oxalsäure in den Blutkreislauf aufgenommen wird und so beispielsweise zu den Nieren gelangen kann, wo eine Schädigung durch Bildung von Kalziumoxalat-Steinen denkbar ist. Diese indirekte, nicht unmittelbar wahrnehmbare Wirkung unterscheidet Oxalsäure von anderen organischen Säuren, wie z.B. Ameisen- oder Milchsäure, und begründete die bisherige Skepsis in Bezug auf die Anwendersicherheit. Aber: Die Einhaltung des MAK-Wertes schützt den Imker vor solchen systemischen Wirkungen. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß eine systemische Wirkung der Oxalsäure am Imker bei beiden Verfahren nicht zu erwarten ist. Dies gilt wohlgerne ohne spezielle Schutzmaßnahmen, wie z.B. das Tragen einer Atemschutzmaske.

Empfohlene Schutzmaßnahmen

Der Imker muß sich somit nur noch gegen eine mögliche lokal-reizende Wirkung der Oxalsäure schützen, ähnlich wie bei der Anwendung von Ameisen- oder Milchsäure. „Lokal-reizend“ bedeutet, daß bei Kontakt von Oxalsäure mit der Haut oder den Schleimhäuten dort unmittelbar Reizungen auftreten können. Deshalb muß direkter Hautkontakt mit Oxalsäure-Lösung durch das Tragen von wasserundurchlässigen, säurebeständigen Handschuhen vermieden werden. Das direkte, frontale Auftreffen von Oxalsäure-Partikeln auf die Schleimhäute der Augen muß durch Tragen einer Schutzbrille verhindert werden. Außerdem muß sich der Imker vor Reizungen der Atemwege durch kurzzeitig höhere Konzentrationen von Oxalsäure in der Umgebungsluft schützen. Hierzu ist das Tragen einer Atemschutzmaske dann doch sinnvoll. Die Fa. Andermatt Biocontrol AG, Hersteller des VarroX®-Verdampfers, empfiehlt vorsichtigerweise eine Atemschutzmaske der Qualität „FFP3 SL“. Diese schützt gemäß der europäischen Norm EN 149 gegen feste und flüssige Partikel in Konzentrationen bis zum 50-fachen des MAK-Wertes. Die vorliegenden Ergebnisse belegen aber, daß eine Atemschutzmaske der Qualität „FFP2 SL“ völlig ausreichend ist, da diese gegen feste und flüssige Partikel in Konzentrationen bis zum zehnfachen des MAK-Wertes schützt und derart hohe Konzentrationen selbst kurzfristig nie erreicht werden. Die 20 teilnehmenden Imker verwendeten größtenteils die zur Verfügung gestellten Atemschutzmasken „FFP3 SL“, manche verwendeten eigene Atemschutzmasken unterschiedlicher Qualität. Dies hatte jedoch auf die Meßergebnisse keinen Einfluß (siehe Untersuchungsmethode). Keiner der Teilnehmer oder der ungeschützten, umstehenden Personen

bemerkte während oder nach den Oxalsäure-Behandlungen Reizungen der Schleimhäute, Hustenreiz, Augentränen oder beeinträchtigende saure Gerüche.

Ist die Form der Oxalsäurepartikel maßgeblich für die Schadenswirkung?

Bei der Anwendung des Sprühverfahrens gelangt Oxalsäure in Form von Nebel in die Umgebungsluft. Komplizierter verhält es sich beim Verdampfungsverfahren: Hier entsteht durch Sublimation von Oxalsäure-Dihydrat ein Aerosol, das sich zum Teil an flüssige Partikel (Nebel) oder an feste Partikel (Staub) in der Luft bindet. Schlägt sich dieses Aerosol z.B. im Bienenstock nieder, so entstehen Oxalsäure-Kristalle, die unter dem Mikroskop betrachtet eine bizarre Form haben können. In Fachkreisen wurde daher diskutiert, ob nicht diese Kristallform der Oxalsäure weit- aus gefährlicher für den Imker ist als gelöste Oxalsäure. Dieser Auffassung muß hier aber widersprochen werden, da die Oxalsäure-Kristalle in wässrigem Milieu nicht beständig sind. Oxalsäure ist so gut wasserlöslich (102 g/l bei 20 C°), daß die Kristalle bei Kontakt mit Haut oder Schleimhäuten in Lösung übergehen. Somit ist es ausgeschlossen, daß Haut, Schleimhäute oder etwa Bienen durch scharfkanti- ge Kristalle verletzt bzw. mechanisch irritiert werden können.

Einfluß der Durchlüftung am Arbeitsplatz

Die Oxalsäure-Behandlungen im Rahmen der Studie fanden vorwiegend unter freiem Himmel statt. Somit war eine ausreichende Durchlüftung an den Arbeits- plätzen gewährleistet. Fünf der 20 Imker behandelten ihre Bienenvölker aber teil- weise im Bienenhaus (vier Imker beim Sprühverfahren, einer beim Verdampfungs- verfahren), wo die Durchlüftung mangelhaft war. Obwohl auch bei diesen Imkern der Grenzwert deutlich unterschritten wurde, waren die Meßergebnisse doch signi- fikant höher als bei den Imkern, die ausschließlich am Freiland arbeiteten. Der Mittelwert dieser fünf Messungen lag bei 0,30 mg/m³ (Abb. 2). Die Ergebnisse zei- gen somit auch, daß sich die Imker durch Sicherstellung eines ausreichenden Luftwechsels am Arbeitsplatz zusätzlich schützen können. Keiner der 20 Imker führte seine Arbeiten ausschließlich in Innenräumen durch, so daß die vorliegende Untersuchung über diesen Fall nichts aussagt. Bei der Oxalsäure-Verdampfung dürfte die Innenraumanwendung ohnehin eine seltene Ausnahme darstellen, da der Varrox®-Verdampfer üblicherweise durch das außenliegende Flugloch einge- führt wird.

Einfluß des Aufenthaltsortes des Imkers

Beim Verdampfungsverfahren entstehen für den Imker während des Verdampfungsprozesses Wartezeiten, in denen er sich vom Bienenstock entfernen kann. Hierdurch ist es ihm möglich, eventuell austretendem Oxalsäure-Aerosol auszuweichen. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurden weitere, hier nicht im einzelnen dargestellte Daten gewonnen, die belegen, daß der Imker durch Abstand zum Bienenstock während der Verdampfung dem Oxalsäure-Aerosol deutlich weniger ausgesetzt ist.

Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurde weiteres Probenmaterial gewonnen, dessen Auswertung noch aussteht. Hiervon erwarten wir zusätzliche Informationen zur Beurteilung der Anwendersicherheit. Zum gegebenen Zeitpunkt werden wir darüber in der Fachpresse berichten.

Literatur

- [1] Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit (2002): GESTIS-Stoffdatenbank (<http://www.hvbg.de/d/bia/fac/zesp/zesp.htm>).
- [2] Bundesministerium für Arbeit und Sozialordnung (1997a): TRGS 901: Begründungen und Erläuterungen zu Grenzwerten in der Luft am Arbeitsplatz. BArbBl. (4), 42-53. Zuletzt geändert BArbBl. 4/2001.
- [3] Bundesministerium für Arbeit und Sozialordnung (1997b): TRGS 402: Ermittlung und Beurteilung der Konzentrationen gefährlicher Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen. BArbBl. (11), 27-33.
- [4] Bundesministerium für Arbeit und Sozialordnung (2000): TRGS 900: Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz. BArbBl. (10), 34-63. Zuletzt geändert BArbBl. 3/2002.
- [5] von Burg, R. (1994): Toxicology update: Oxalic acid and sodium oxalate. *J. Appl. Toxicol.* 14 (3), 233-237.
- [6] Ciba-Geigy AG (1977): Wissenschaftliche Tabellen Geigy: Teilband Körperflüssigkeiten. 8. Aufl., Ciba-Geigy, Basel.
- [7] Deutsche Forschungsgemeinschaft (2002): MAK- und BAT-Werte-Liste 2002: Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte. In: Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe: Mitteilung 38. Wiley-VCH, Weinheim
- [8] Khaskhali, M. H., Bhangar, M. I., Khand, F. D. (1996): Simultaneous determination of oxalic and citric acids in urine by high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. B* 675, 147-151.
- [9] Occupational Safety and Health Administration (1993): Chemical sampling information: Oxalic acid (http://www.osha-slc.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_259000.html).
- [10] Radetzki, T. (1994): Oxalsäure, eine weitere organische Säure zur Varroa-behandlung. *Allg. Dtsch. Imkerztg.* 28 (12), 11-15.
- [11] Radetzki, T., Bärmann M. (2001): Verdampfungsverfahren mit Oxalsäure, Feldversuch mit 1509 Völkern. *Allg. Dtsch. Imkerztg.* 35 (9), 20-23

Tab. 1: Auflistung der Oxalsäure-Konzentrationen in der Luft am Arbeitsplatz [mg/m³] aller 20 teilnehmenden Imker. Die rot gekennzeichneten Meßwerte entsprechen Oxalsäure-Behandlungen, die teilweise in Innenräumen durchgeführt wurden.

Imker-Nr.	Verdampfungsverfahren	Sprühverfahren
1	0,05	0,23
2	0,01	0,25
3	0,36	0,39
4	0,09	0,22
5	0,04	0,04
6	0,35	0,41
7	0,34	0,10
8	0,23	0,12
9	0,12	0,25
10	0,12	0,07

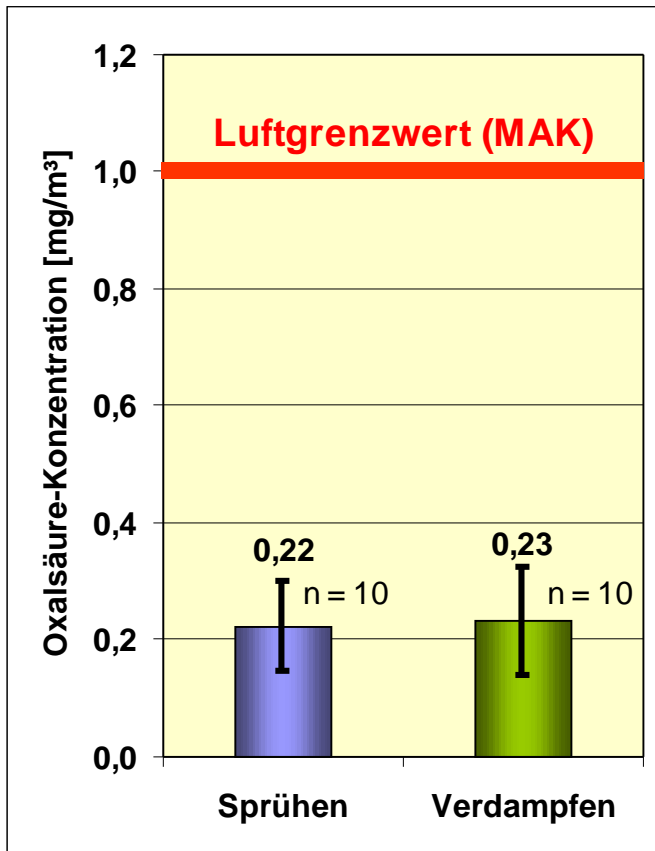


Abb 1: Mittelwerte (und ihr Vertrauensbereich) der gemessenen Oxalsäure-Konzentrationen in der Luft bei beiden Behandlungsverfahren. Die Zahl der unabhängigen Untersuchungen wird durch „n“ angegeben. Zum direkten Vergleich: Der MAK-Wert für Oxalsäure liegt bei 1,0 mg/m³.

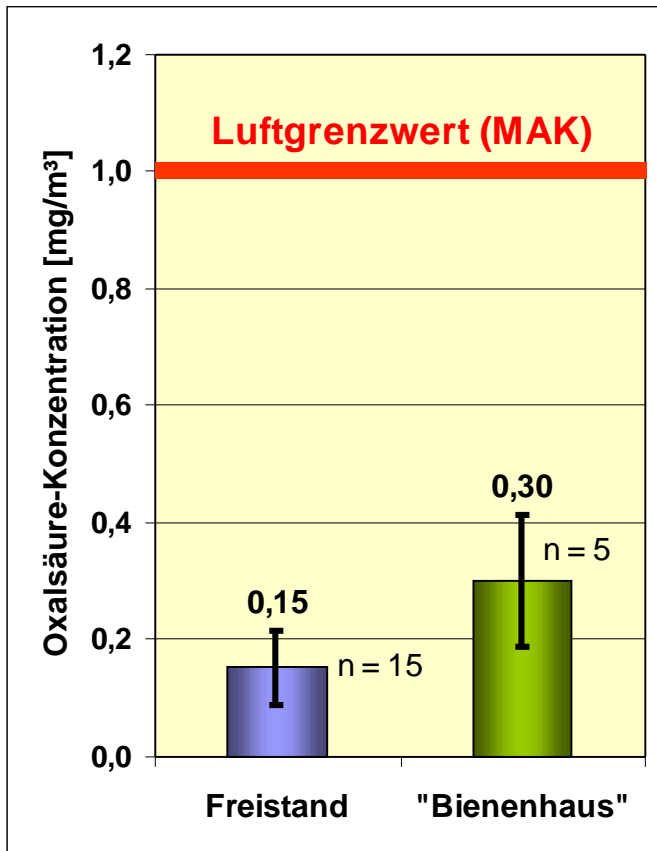


Abb 2: Mittelwerte (und ihr Vertrauensbereich) der gemessenen Oxalsäure-Konzentrationen in der Luft der beiden Gruppen „Freistand“ (Imker, die ausschließlich an offenen Bienenständen arbeiteten) und „Bienenhaus“ (Imker, die einen Teil ihrer Oxalsäure-Behandlungen in Innenräumen durchführten). Die Zahl der unabhängigen Untersuchungen wird durch „n“ angegeben. Zum direkten Vergleich: Der MAK-Wert für Oxalsäure liegt bei $1,0 \text{ mg/m}^3$.



Abb 3: Ein Überblick über die Meßtechnik vor Ort.



Abb 4: Platzierung der auf Ständer montierten Probensammelköpfe neben dem Arbeitsplatz des Imkers, der eine entnommene Wabe mit Oxalsäure-Lösung besprüht.



Abb 5: Die Probennahme-Apparatur steht vor dem Bienenstock, durch dessen Flugloch gerade eine Oxalsäure-Verdampfung durchgeführt wird. Der Imker beobachtet in einigem Abstand das Geschehen.



Abb 6: Der Imker beim Einführen des Varroa®-Verdampfers durch das Flugloch. Davor der auf einen Ständer montierte Probensammelkopf. Rechts die Luftsammelpumpe und das Volumenmeßgerät.