

Die Durchlässigkeit von Schutzbekleidungsmaterialien für insektizide Phosphorsäurederivate (II)

VON W. DEDEK und KH. LOHS

Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Mit Hilfe ³²P-markierter Verbindungen werden Vergleichswerte für die Durchlässigkeit von 15 verschiedenen Gummiaterialien für die großtechnisch hergestellten, praktisch bedeutsamen Insektizide Methylparathion, Dimethoate, Butonate und DDVP bestimmt [Werte für Tinox und DDVP siehe auch (I)¹⁾].

Zahlreiche der heute in der Praxis in größtem Umfange verwendeten Insektizide, unter ihnen auch Organophosphorverbindungen (OPV), werden außerordentlich schnell und ohne sofort erkennbare Reizerscheinungen über die Haut in den Organismus aufgenommen, wobei heimtückische, äußerst langwierige und oft letal ausgehende Vergiftungen ausgelöst werden können²⁾. Die Auswahl geeigneter Materialien für die Herstellung der notwendigen Arbeitsschutzkleidung für die Arbeiter in der Produktion und Anwendung der heute in ständig steigendem Umfange produzierten OPV stellt eine wesentliche Voraussetzung beim Arbeiten mit diesen Substanzen dar, da die Warmblütertoxizität vieler heute verwendeter Insektizide noch sehr hohe Werte erreicht³⁾.

In einer früheren Mitteilung¹⁾ untersuchten wir bereits das Verhalten der beiden technisch wichtigen Insektivide Tinox und DDVP gegenüber handelsüblichen Materialien für die Herstellung von Arbeitsschutzbekleidung.

Versuchsdurchführung

Von uns wurden die in der Zeiteinheit bei konstanten Oberflächen diffundierenden Wirkstoffmengen in Anlehnung an die im DRP 723082⁴⁾ beschriebene Methode untersucht. Die

¹⁾ W. DEDEK u. KH. LOHS, Chem. Technik **17**, 624 (1965).

²⁾ KH. LOHS, „Synthetische Gifte“, 2. Aufl., Berlin 1963.

³⁾ G. SCHRADER, „Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureester“, 3. Aufl., Weinheim/Bergstr. 1963.

⁴⁾ DRP 723082 vom 1. 8. 1942.

Materialprobe wird mit Hilfe von Paraffin luftdicht auf der ebenen Oberfläche eines breit-randigen, eine konstante Wassermenge enthaltenden Glasbechers befestigt.

Auf der Oberfläche der Probe wird ein kurzes Stück Glasrohr ebenfalls mit Paraffin befestigt, die Wirkstofflösung eingebracht und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels luftdicht verschlossen. Da die Probe sich an der Unterseite nicht direkt mit dem Wasser in Kontakt befindet, wird zumindest ein Teil der bei diesem Untersuchungsverfahren erfaßten Wirkstoffmengen durch Verdampfen von der unteren Fläche der Probe in das Wasser transportiert; die bei der percutanen Resorption in vivo vorhandenen Bedingungen werden also hierbei nur sehr ungenügend simuliert.

Als Wirkstofflösung diente jeweils 1 mg ^{32}P -markiertes Insektizid, gelöst in 50 μl Aceton; die im Wasser unterhalb der Probe befindliche Aktivität wird nach Ablauf der Versuchszeit von 24 h gemessen und aus der spezifischen Aktivität des Insektizids die diffundierte Wirkstoffmenge berechnet.

Die Darstellung der ^{32}P -markierten Insektizide hoher spezifischer Aktivität erfolgte nach beschriebenen Methoden⁵⁾⁶⁾⁷⁾. 0,05 μg Insektizid konnten noch mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Tabelle 1
Untersuchte Insektizide (^{32}P -markiert)

L: Löslichkeit in Wasser bei Zimmertemperatur in g/l. p: Dampfdruck bei 20 °C in mm Hg

Name	Struktur	L	p
Methylparathion Wofatox		0,06	$0,97 \cdot 10^{-5}$
Dimethoate Rogor AC 12880		39	$8,5 \cdot 10^{-6}$
Butonate Butaphon Tribuphon		3,8	—
DDVP		10	$1,2 \cdot 10^{-2}$

⁵⁾ W. DEDEK, Isotopentechnik **1**, 195 (1960/61).

⁶⁾ W. DEDEK, Isotopentechnik **2**, 182 (1962).

⁷⁾ W. DEDEK, Atompraxis **10**, 164 (1964).

Tabelle 2
 Diffusion insektizider Phosphorsäureester
 durch technische Gummimaterialien

d: Dicke der Proben in mm. M_D : diffundierte Menge in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

Nr.	Material	d mm	Methyl- parathion	M_D		DDVP
				Di- methoate	Butonate	
1	Arbeitsschutzgewebe 300 g/m ² PVC, Buna S 3, Buna SS	0,58	116—125	0,48—0,65	3,9—4,3	—
2	Schachtanzugstoff, 300/150 g/m ² Buna SS 4 und S 3	0,75	60—62	0,23—0,30	0,10—0,27	—
3	Ölhemdenstoff für Fisch- verarb., 250 g/m ² Nuna NWL, Naturkautschuk	0,32	135—142	—	3,9—4,3	—
4	leichter techn. Handschuh, low amm. Latex 60%	0,45	162—165	0,7—2,1	6,0—6,9	—
5	leichter techn. Handschuh, PVC	1,20	34—37	0,05	0,13—0,30	0,57—0,65
6	schwerer techn. Handschuh, low amm. Latex 60%	1,10	28—30	0,26—0,34	1,3—2,5	—
7	schwerer techn. Handschuh, Buna SS	0,55	0,26—0,60	0,05—0,20	0,05—0,10	< 0,1
8	ölfester techn. Handschuh, Buna NWL	0,50	8,8—9,0	0,34—0,48	0,55—0,58	4,0—5,0
9	Chloroprenkautschuk — Vulkanisat Ki 24/2	0,40	63—84	6,0—10,6	—	37—62
10	Chloroprenkautschuk — Vulkanisat LW 5301	0,48	28—41	0,30—0,34	—	10,7—16,4
11	Vulkanisat aus Butyl- und Chloroprenkautschuk 602	0,34	0,05—0,13	0,05—0,09	—	0,05
12	PAS-Gewebe mit Butyl- u. Chloroprenkautschuk 602 beschichtet	0,31	0,20—0,70	0,05	—	0,43—0,55
13	Butylkautschuk — Harz-Vulkanisat	0,48	< 0,05	< 0,05	—	< 0,05
14	Butylkautschuk — Schwefel-Vulkanisat	0,40	< 0,05	< 0,05	—	0,08—0,13
15	Vulkanisat aus chloresulfo- niertem Polyäthylen	0,40	0,23—0,30	0,05—0,20	—	0,05—0,09

Versuchsergebnisse

In Tab. 1 wurden zunächst die verwendeten Insektizide zusammengestellt; Tab. 2 [s. auch (I)¹] enthält die in 24 h bei Zimmertemperatur diffundierten Wirkstoffmengen (in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$). Da nur Versuchsmuster unterschiedlicher Dicken zur Verfügung standen, ist lediglich ein Vergleich der insgesamt diffundierten Mengen möglich. Erwartungsgemäß sind die gemessenen Wirkstoffmengen der Wasserlöslichkeit der Substanzen in grober Näherung umgekehrt proportional; (aus diesem Grunde wurde das sehr gut wasserlösliche, technisch in größtem Umfange produzierte Trichlorphon nicht in die Untersuchungen einbezogen).

Der hohe Dampfdruck des DDVP macht sich ebenfalls bemerkbar, jedoch dürfte hierbei auch die angewandte Versuchsmethodik eine Rolle spielen, worauf oben bereits hingewiesen wurde. Infolge der Vielfalt der untersuchten Versuchsmuster lassen sich kaum detailliertere Beziehungen herstellen; bei Substanzen mit größerer Wasserlöslichkeit dürfte bereits mit handelsüblichen Schutzbekleidungsmaterialien (Nr. 1—8) auch bei längeren Einwirkungszeiten ein ausreichender Schutz gewährleistet sein. Wirkstoffe mit geringerer Wasserlöslichkeit wie z. B. Methylparathion dringen besonders schnell in der organischen Phase vor und können nur durch ausgewählte Materialien in ausreichendem Maße zurückgehalten werden.

Die schnelle und ausreichend genaue Bestimmung geringster Mengen von toxischen Pestiziden mit Hilfe radioaktiver Analysemethoden kann zur Überprüfung vorhandener und bei der Entwicklung neuer Arbeitsschutzkleidung vorteilhaft eingesetzt werden.

Dem Direktor des Instituts für angewandte Radioaktivität der DAW, Herrn Prof. Dr. C. F. WEISS, und Herrn Dr. H. KOCH danken wir für die gewährten Arbeitsmöglichkeiten. Herrn Dipl.-Ing. HABICHER, VEB Gummiwerke Elbe, danken wir für freundlicherweise zur Verfügung gestellte Materialproben.

Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Leipzig, Abteilung Chemische Toxikologie, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. u. mediz. Institute.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1966.