

Aus dem Institut für Arbeits- und Sozialmedizin
der Universität Tübingen
Direktor: Professor Dr. F. W. Schmahl

Untersuchungen zur Arbeitssicherheit des Imkers bei
der Anwendung von Oxalsäure zur Bekämpfung der
Varroatose

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Medizin

der Medizinischen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
Thomas Josef Gump
aus
Gemünden am Main
2004

Dekan: Professor Dr. C. D. Claussen

1. Berichterstatter: Professor Dr. P. C. Dartsch

2. Berichterstatter: Professor Dr. M. Schwarz

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Bienenparasit Varroa destructor	1
1.2	Geschichte der Behandlungsmethoden	3
1.2.1	Synthetische Acarizide	3
1.2.2	Organische Säuren	4
1.2.3	Sonstige Behandlungsmethoden.....	6
1.3	Praktische Aspekte der Oxalsäure-Behandlung	6
1.3.1	Sprühverfahren.....	6
1.3.2	Verdampfungsverfahren	7
1.4	Oxalsäure.....	8
1.4.1	Chemische Eigenschaften.....	8
1.4.2	Oxalsäure in Nahrungsmitteln	9
1.4.3	Metabolismus der Oxalsäure im menschlichen Organismus	9
1.4.4	Gesundheitsrisiken der Oxalsäure beim Menschen ...	10
1.4.5	Arbeitsplatzgrenzwerte für Oxalsäure	11
1.4.5.1	Erläuterungen zum MAK-Wert.....	11
1.4.5.2	Erläuterungen zu den Partikelfractionen	12
1.4.5.3	Zum Problem der Hautresorption.....	13
1.5	Fragestellung der vorliegenden Arbeit	14
2	Material und Methodik.....	15
2.1	Studienaufbau	15
2.1.1	Untersuchungsgegenstand.....	15
2.1.2	Örtliche Gegebenheiten.....	15
2.1.3	Erhobene Daten	16
2.1.4	Studienteilnehmer	16
2.1.5	Untersuchungsgruppen	16
2.1.6	Zeitpunkt der Probennahmen	17
2.1.7	Dauer der Probennahmen	18

2.2	Methode der Probengewinnung	18
2.2.1	Apparative Anordnung.....	18
2.2.1.1	Probensammelköpfe.....	19
2.2.1.2	Durchflußraten	20
2.2.1.3	Filter.....	20
2.2.2	Plazierung der Probensammelköpfe	21
2.2.2.1	Sprühverfahren.....	21
2.2.2.2	Verdampfungsverfahren	23
2.2.2.3	Personenbezogene Messungen	24
2.3	Aufarbeitung der Proben und Durchführung der Messungen im Labor.....	25
2.3.1	Eluieren der Oxalsäure vom Filter	25
2.3.2	HPLC-Methodik	27
2.3.3	Auswertung	27
2.3.4	Meßfehler	27
2.4	Statistische Auswertung	30
2.4.1	Einatembare Partikelfraktion (Fraktion E).....	30
2.4.2	Alveolengängige Partikelfraktion (Fraktion A).....	30
3	Ergebnisse	32
3.1	Einatembare Partikelfraktion (Fraktion E).....	34
3.1.1	Sprühverfahren vs. Verdampfungsverfahren.....	35
3.1.2	Freiland vs. Bienenhaus	36
3.1.3	Erwartungswerte der einzelnen Faktoren- kombinationen	38
3.2	Alveolengängige Partikelfraktion (Fraktion A)	38
3.2.1	Sprühverfahren vs. Verdampfungsverfahren.....	39
3.2.2	Freiland vs. Bienenhaus	40
3.2.3	Probennahmen am Bienenstock vs. Probennahmen am Imker	42
3.2.4	Erwartungswerte der einzelnen Faktoren- kombinationen	43

4	Diskussion	45
4.1	Mögliche Schadenswirkungen der Oxalsäure	45
4.2	Arbeitsbereichanalyse.....	46
4.3	Einschränkungen der Gültigkeit des Grenzwertes	47
4.4	Mittelungsdauer	48
4.5	Expositionsspitzen	49
4.6	Beurteilung der Ergebnisse Fraktion E.....	52
4.7	Kontrollmeßplan.....	52
4.8	Beurteilung der Ergebnisse Fraktion A.....	53
4.9	Einfluß des Luftwechsels im Arbeitsbereich.....	54
4.10	Einfluß des Abstands zur Emissionsquelle	57
4.11	Anmerkung zu den Erwartungswerten einzelner Faktoren- kombinationen.....	57
4.12	Dermale Exposition	58
4.13	Form der Oxalsäure-Partikel	59
4.14	Bedeutung der Ergebnisse für die imkerliche Praxis.....	60
4.15	Schlußfolgerungen	61
4.16	Ausblick.....	62
5	Zusammenfassung.....	63
6	Literaturverzeichnis.....	64
7	Danksagungen	69
8	Lebenslauf.....	70

1 Einleitung

Die Varroatose ist eine Bienenkrankheit, die seit den späten 1970er Jahren die Imkerei in Mitteleuropa und mittlerweile auch in anderen Erdteilen vor größte Probleme stellt. Die Bienenvölker ganzer Landstriche fielen der Seuche zum Opfer. Unzählige Methoden zur Bekämpfung der Varroatose wurden versucht; nur wenige waren erfolgreich. Die gebräuchlichsten Behandlungsmethoden mit synthetischen Milbenbekämpfungsmitteln (Akariziden) stießen aufgrund von Resistenzbildungen in den letzten Jahren zunehmend an ihre Grenzen. Andere wirksame Behandlungsmethoden erwiesen sich als schwer handhabbar oder wenig bienenverträglich.

Mit dem Sprühverfahren und dem Verdampfungsverfahren der Oxalsäure stehen der Imkerschaft neuerdings Methoden zur Verfügung, deren Wirksamkeit und Bienenverträglichkeit mittlerweile gut dokumentiert sind (Radetzki 1994, Imdorf et al. 1997, Radetzki und Bärman 2001). Allerdings bestehen erhebliche Bedenken gegenüber diesen Verfahren bezüglich der Anwendersicherheit (Liebig 2001). Aussagekräftige Untersuchungen zu diesem Gesichtspunkt lagen bislang nicht vor. Die vorliegende Arbeit möchte diese Lücke schließen.

1.1 Bienenparasit Varroa destructor

Die Varroatose ist eine Krankheit der Bienenbrut und der erwachsenen Bienen, hervorgerufen durch den Ektoparasiten *Varroa destructor*. Es handelt sich hierbei um eine Milbe, deren Weibchen eine Größe von ca. 1,2 x 1,6 mm erreichen, während die Männchen deutlich kleiner sind. Die Weibchen sind breit-oval, flach und rotbraun gefärbt. Die Milbe krallt sich auf der Rückseite des Brustsegments oder auf dem Hinterleib der erwachsenen Biene fest, durchbohrt mit ihrem Saugrüssel dünne Hautschichten zwischen den Segmenten des Chitinpanzers und ernährt sich von der Hämolymphe. Sobald die Milbe vermehrungsreif ist, begibt sie sich in eine Wabenzelle mit Arbeiterinnen- oder (bevor-

zugt) Drohnenbrut kurz vor deren Verdeckelung. Das Weibchen legt dort zwei bis sechs Eier. Aus dem ersten Ei schlüpft ein Männchen, aus den anderen Eiern Weibchen. Als Nahrungsgrundlage dient ihnen die Hämolymphe der Bienenlarve. Noch in der verdeckelten Zelle begattet das Männchen seine Schwestern, seine Mutter und, falls vorhanden, Weibchen anderer Milbenfamilien und stirbt ab. Die Weibchen verlassen mit der schlüpfenden Biene die Zelle, wechseln teilweise auf andere Bienen über und verbleiben außerhalb der Brutzellen, bis sie nach einigen Tagen ihrerseits die Vermehrungsreife erreicht haben. Die mit den Jungmilben aus der Brutzelle geschlüpften Mütter begeben sich teilweise weitere Male zur Eiablage in eine Brutzelle (Weiß 1990).

Die Varroamilbe ist ursprünglich in Indien und einigen asiatischen Nachbarländern beheimatet und lebt dort als Parasit der Indischen Honigbiene (*Apis cerana*). Die Indische Honigbiene ist in der Lage, die Milbe als Parasiten zu erkennen, zu packen, zu zerbeißen und aus dem Bienenstock zu tragen. So kann sich zwischen Wirt und Parasit ein Gleichgewicht einstellen, das das Fortbestehen beider Arten ermöglicht. Durch den Handel mit Bienenvölkern über Länder- und Kontinentgrenzen hinweg verbreitete sich die Varroamilbe weltweit. Zunächst gelangte sie um 1960 nach Japan, später nach Südamerika, Afrika, Russland und Osteuropa. In den 1970er Jahren gelangte sie auch nach Mittel- und Westeuropa. 1977 wurde sie erstmals in Deutschland beobachtet. Heute ist sie in Mitteleuropa überall anzutreffen (Weiß 1990, Lehnherr 2000).

Die Europäische Biene (*Apis mellifera*) verfügt über keine wirksame Abwehr gegenüber der Milbe, so daß sich diese ungestört vermehren kann. Innerhalb einer Brutsaison können in einem Bienenvolk bis zu 10000 Milben heranwachsen. Ohne imkerliche Maßnahmen sterben die Bienenvölker spätestens nach drei Jahren ab. Der Schaden entsteht insbesondere durch Sekundärinfektionen der Bienenlarven und der erwachsenen Bienen, denn durch die Bohrlöcher der Milben können Viren, Bakterien und Pilzsporen in den Organismus der Einzelbiene gelangen (Lehnherr 2000). Trotz intensiver Bemühungen ist es Forschern und Imkern bislang nicht gelungen, durch Umsetzung geeigneter Handlungs-

konzepte das Problem „Varroatose“ flächendeckend in den Griff zu bekommen. Im Gegenteil wurde in den letzten Jahren immer wieder vom Absterben einer Vielzahl von Bienenvölkern berichtet. Grobe Schätzungen sprachen beispielsweise davon, daß im Winter 2002/2003 50% der Bienenvölker Süddeutschlands zugrunde gegangen seien. Ein solches episodenhaftes, landstrichweites Bienensterben steht möglicherweise im Zusammenhang mit Resistenzbildungen der Milbe gegen die gerade gebräuchlichen synthetischen Akarizide. Die hierdurch verursachten ökonomischen und ökologischen Schäden sind enorm. Neben den Verlusten der Imker an Bienenvölkern ist auch der Ertragsrückgang in der Landwirtschaft durch den Ausfall der Bestäubungsleistung, z.B. im Obst-anbau, zu berücksichtigen. Darüber hinaus ist in keinsten Weise abzusehen, welche Verschiebungen im ökologischen Gleichgewicht unserer Landschaften durch das Verschwinden der Bienen verursacht würden.

1.2 Geschichte der Behandlungsmethoden

1.2.1 Synthetische Akarizide

In der Anfangszeit der Varroatosebekämpfung wurde auf Akarizide zurückgegriffen, die bereits aus dem Pflanzenschutz bekannt waren. Insbesondere handelte es sich um Substanzen aus den Stoffgruppen: chlorierte Kohlenwasserstoffe, organische Phosphorverbindungen, Carbamate, Thiazoline und halogenierte Pyrethroide. Das erste in Deutschland als Tierarzneimittel zur Varroatosebekämpfung zugelassene Präparat war im Frühjahr 1982 „Folbex VA Neu®“ der Fa. Ciba-Geigy mit dem Wirkstoff Brompropylat. Aufgrund von Resistenzbildungen ist dieses Mittel inzwischen unbrauchbar. Im Dezember 1985 erhielt das heute noch gebräuchliche Präparat „Perizin®“ der Fa. Bayer eine Zulassung in Deutschland. Der Wirkstoff Coumaphos war bereits von der Zeckenbekämpfung bei Rindern und Schafen bekannt. In anderen europäischen Ländern bot die Fa. Ciba-Geigy das heute noch gebräuchliche „Apitol®“ an, dessen Wirkstoff Cymiazol aus der Gruppe der Thiazoline ebenso wie Coumaphos als Fraßgift wirkt, d.h. in den Bienenkörper aufgenommen wird und die saugende Milbe mit der Hämolymphe vergiftet. Im Gegensatz dazu wirken

einige gebräuchliche Akarizide als Kontaktgifte direkt auf die Milbe ein: der Wirkstoff Amitraz, ein Dimethylanilinderivat, im Handel unter zahlreichen Markennamen erhältlich (z.B. „Apivarol®“, „Fumilat®“, „Mitaban®“ u.a.) sowie die beiden Pyrethroide Fluvalinat („Apistan®“) und Flumethrin („Bayvarol®“) (Weiß 1990).

Allen diesen Präparaten ist die Problematik möglicher Resistenzbildungen gemeinsam, außerdem die Gefahr einer Anreicherung der lipophilen Substanzen im Bienenwachs, zumal in der modernen imkerlichen Betriebsweise das Wachs einem Wiederverwendungskreislauf unterliegt. So sind z.B. Rückstände des in den 1980er Jahren gebräuchlichen Wirkstoffs Brompropylat noch heute vielerorts im Wachs nachweisbar (Wallner 1999).

1.2.2 Organische Säuren

Schon vor der Einführung von „Folbex VA Neu®“ experimentierten Imker in Deutschland mit Ameisensäure als Varroatosetherapeutikum. Sie besitzt auch heute noch einen großen Stellenwert in der Varroatosebehandlung und ist Bestandteil der meisten Behandlungskonzepte. Eine amtliche Zulassung bestand in Deutschland lange nur für die Applikationsform mittels „Illertisser-Milbenplatte®“ der Fa. Dr. Klinger, wobei ein saugfähiges, mit 65%-iger Ameisensäure getränktes Trägermaterial im Bienenkasten über die Wabenrähmchen gelegt wird, das innerhalb eines Tages die Ameisensäure durch Verdunstung in die Bienenstockluft abgibt. Sämtliche andere Applikationsformen der Ameisensäure funktionieren ähnlich nach dem Verdunstungsprinzip (Weiß 1990). Mittlerweile ist auch 60%-ige Ameisensäure unabhängig vom Typ des Verdunsteters zugelassen, in Form der Präparate „Ameisensäure 60%-ig ad. us. vet.“ (Hersteller: Serumwerke Bernburg AG) und „Varroacid 60®“ (Hersteller: Wirtschaftsgenossenschaft deutscher Tierärzte). Nachteile der Ameisensäure sind einerseits erhebliche Schwankungen der Wirkstärke, u.a. in Abhängigkeit von der Außentemperatur, und andererseits nur mäßige Bienenverträglichkeit mit der Gefahr von Brutschäden und Königinnenverlusten (Büchler 2002).

Die Anwendung von Oxalsäure als Varroatosetherapeutikum wird in Deutschland seit 1989 systematisch von „Mellifera e.V.“ in Rosenfeld erforscht. Die Anregung, gerade diese organische Säure zu untersuchen, stammte von Imkern aus der Sowjetunion, die aus Not und Experimentierfreude heraus eigene Verfahren zur Varroatosebekämpfung entwickelt hatten. Die vielversprechenden Erfahrungen von „Mellifera e.V.“ mit Oxalsäure wurden 1994 erstmals veröffentlicht (Radetzki 1994). Es handelte sich dabei um die Applikation von Oxalsäure mittels Sprühverfahren. Zwischenzeitlich wurde die Wirksamkeit dieses Verfahrens mehrfach bestätigt (Imdorf et al. 1997, Liebig 1997). Das ab 1997 in Deutschland vielerorts eingesetzte Träufelverfahren, bei dem 5%-ige (anfangs 10%-ige) Oxalsäure-Lösung in die Wabengassen des Bienenvolkes geträufelt wird, führte teilweise zu Völkerverlusten aufgrund schlechter Bienenverträglichkeit (Büchler 2002). Seit 1998 wurde das Verdampfungsverfahren von „Mellifera e.V.“ entwickelt. Die Wirksamkeit und Bienenverträglichkeit dieses Verfahrens wurde in einer Studie an über 1500 Bienenvölkern nachgewiesen (Radetzki und Bärmann 2001, Radetzki 2001b). In Deutschland ist Oxalsäure als Tierarzneimittel allerdings noch nicht zugelassen. Die zahlreichen Imker, die Oxalsäure dennoch anwenden, handeln also in einer Grauzone der Legalität. Derzeit bemüht sich eine Arbeitsgruppe von Bienenwissenschaftlern („European Group for Integrated Varroa Control“) um eine europaweite Zulassung.

Die Wirkung von Milchsäure als Varroatosetherapeutikum ist seit den frühen 1990er Jahren dokumentiert (Kraus 1991). Das Aufsprühen von 15%-iger Milchsäure auf die Bienenwaben darf als anwenderfreundliches und bienenverträgliches Verfahren bezeichnet werden. Es mehren sich allerdings Erfahrungen, daß der Wirkungsgrad hinter den obengenannten organischen Säuren weit zurückbleibt (Mellifera e.V. 1994). Eine Zulassung als Varroatosetherapeutikum besteht für das Präparat „Milchsäure 15%-ig ad. us. vet.“ (Hersteller: Serumwerke Bernburg AG).

1.2.3 Sonstige Behandlungsmethoden

Die Erprobung verschiedener ätherischer Pflanzenextrakte identifizierte Thymol als wirksame Substanz in der Varroatosebekämpfung. Thymol wird ähnlich der Ameisensäure im Bienenstock verdunstet, was die gleiche, oben beschriebene Problematik starker Wirkungsschwankungen zur Folge hat. Eine Zulassung in Deutschland besteht für das Präparat „Apiguard®“ der Fa. Apivet GmbH.

Ein biotechnischer Ansatz der Varroakontrolle besteht darin, die Drohnenbrut im Frühjahr aus dem Bienenvolk zu entfernen und damit auch die Milben, die sich bekanntlich bevorzugt in der Drohnenbrut vermehren. So kann die Milbenpopulation schon früh im Jahresverlauf reduziert werden. Physikalisch-thermische Maßnahmen zur Varroabekämpfung wurden erprobt, erwiesen sich aber als wenig praktikabel. Züchterische Bemühungen um eine varroaresistente Biene waren bisher wenig erfolgreich und können, wenn überhaupt, erst langfristig Erfolge bringen (Weiß 1990).

1.3 Praktische Aspekte der Oxalsäure-Behandlung

Unabhängig von der Art der Applikation ist festzustellen, daß Oxalsäure als Varroatosetherapeutikum nicht in die verdeckelten Bienenbrutzellen wirkt, d.h. dort befindliche Milben nicht abtötet. Deshalb besteht optimale Wirkung erst zu einem Zeitpunkt spät im Kalenderjahr (meist ab November), an dem das Bienenvolk brutfrei ist.

1.3.1 Sprühverfahren

Zur Anwendung der Oxalsäure mittels Sprühverfahren muß der Imker das Bienenvolk öffnen und die einzelnen Waben nacheinander entnehmen. Ein handelsüblicher Zerstäuber ist geeignet, um eine 3%-ige Oxalsäure-Lösung als feinen Nebel auf die die Waben besetzenden Bienen zu sprühen (zwei bis drei Sprühstöße pro Wabenseite, ca. 5 ml Lösung pro Wabe). Der Imker sollte dabei

zum Eigenschutz eine Atemschutzmaske, Handschuhe und langärmelige Bekleidung tragen (Radetzki 1994). Die Notwendigkeit der Behandlung im brutfreien Zustand des Bienenvolkes und die Notwendigkeit, das Bienenvolk zu öffnen, reduzieren die Anwendbarkeit des Verfahrens auf wenige warme Tage im November oder Dezember. Die Oxalsäure-Lösung wird in der Regel vom Imker selbst mittels kristallinem Oxalsäure-Dihydrat aus der Apotheke hergestellt.

1.3.2 Verdampfungsverfahren

Beim Verdampfungsverfahren wird Oxalsäure als kristallines Oxalsäure-Dihydrat mittels Dosierlöffel oder in Tablettenform auf das Pfännchen des Verdampfungsgerätes „Varrox-Verdampfer®“ der Fa. Andermatt-Biocontrol gegeben. Empfohlen werden je nach Volumen des Bienenkastens ein bis zwei Gramm Oxalsäure pro Bienenvolk. Das Pfännchen wird durch das Flugloch in den Bienenkasten eingeführt, so daß dieser nicht geöffnet werden muß. Sämtliche Öffnungen des Kastens müssen verschlossen werden. Auch das Flugloch selbst wird mit Schaumstoff oder Lappen um den herausragenden Pfännchenstil herum abgedichtet. Nun wird das Verdampfungsgerät an eine tragbare 12-Volt-Spannungsquelle, z. B. eine Autobatterie, angeschlossen. Innerhalb von ca. drei Minuten erhitzt sich das Pfännchen im Kasteninneren, die Oxalsäure sublimiert und verteilt sich auf Bienen und Waben. Nach Trennung des Verdampfungsgeräts von der Spannungsquelle wird eine Wartezeit von ein bis zwei Minuten eingehalten, in der sich das Oxalsäure-Aerosol weitgehend absetzen kann. Anschließend wird das Verdampfungsgerät aus dem Flugloch entfernt und in einem bereitstehenden Wassereimer abgekühlt. Das Flugloch bleibt mindestens weitere 15 Minuten verschlossen. Der Imker ist gehalten, eine Atemschutzmaske der Klasse „FFP3“, eine Schutzbrille, Handschuhe und langärmelige Kleidung zu tragen. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurden den teilnehmenden Imkern, wenn nicht schon vorhanden, Atemschutzmasken „FFP3“ und geeignete Handschuhe zur Verfügung gestellt. Einzelne Imker bevorzugten aber ihre eigenen Atemschutzmasken der Klasse „FFP2“.

Auf die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung hatte dies keinen Einfluß (Radetzki et al. 2000, Andermatt-Biocontrol AG 2001).

1.4 Oxalsäure

1.4.1 Chemische Eigenschaften

Oxalsäure ist eine in der Natur ubiquitär vorkommende, organische Säure, aufgebaut aus zwei Carbonsäuregruppen (chemische Formel: HOOC-COOH). Ihre Säurestärke (pK-Wert) liegt bei 1,46 für die erste bzw. 4,40 für die zweite Säuregruppe. Bei Zimmertemperatur liegt sie in fester, kristalliner Form vor. Der Schmelzpunkt liegt unter normalen Luftdruckbedingungen (1013 hPa) bei 101°C für das gängige Handelsprodukt Oxalsäure-Dihydrat und bei 190°C für wasserfreie Oxalsäure. Die Wasserlöslichkeit von Oxalsäure ist hoch (102 g/l bei 20°C).

Die technische Herstellung erfolgt aus organischen Naturstoffen (Alkalischmelze von Zellulose oder Oxidation von Zucker und anderen Kohlenhydraten) oder mittels Vollsynthese (Natriumformiat-, Propylen- oder Glykol-Verfahren). Die Weltjahresproduktion liegt bei ca. 150.000 t. Oxalsäure findet in der Textil-, Leder-, Metall- und Chemieindustrie Verwendung (z.B. Beizen von Wolle, Gerben von Leder, Eloxieren von Metall, Trennung seltener Erden). Außerdem ist Oxalsäure als Bleichmittel in Haarkosmetika bis zu 5% Volumenanteil zulässig.

Oxalsäure ist als Gefahrstoff mit „Xn: gesundheitsschädlich“ klassifiziert. Es gelten die Einstufungen „R21: gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut“, „R22: gesundheitsschädlich beim Verschlucken“ sowie die Sicherheitsratschläge „S2: darf nicht in die Hände von Kindern gelangen“, „S24: Berührung mit der Haut vermeiden“ und „S25: Berührung mit den Augen vermeiden“. Die Aufnahme in den menschlichen Organismus kann sowohl peroral, inhalativ als auch transdermal erfolgen (BIA 2002).

1.4.2 Oxalsäure in Nahrungsmitteln

Oxalsäure und ihre Salze (Oxalate) kommen in nennenswerten Mengen in vielen Gemüsesorten vor: Spinat (6500 mg/kg), Mangold (6400 mg/kg), Rhabarber (4600 mg/kg), Sauerampfer (3600 mg/kg), Rote Bete (300-400 mg/kg), Chicoree (273 mg/kg), Löwenzahn (264 mg/kg), Kakao (62 mg/kg) und Kohlrabi (28 mg/kg) (Ciba-Geigy AG 1977, Katalyse e.V. 1990). Auch Honig enthält natürlicherweise Oxalsäure (20-400 mg/kg) (Mutinelli et al. 1997). In vielen anderen Nahrungsmitteln, auch in Fisch und Fleisch, ist Oxalsäure in niedrigen Konzentrationen vorhanden. Somit nimmt der Mensch regelmäßig Oxalsäure mit seiner Nahrung zu sich. Die obenstehenden Angaben beziehen sich auf die Gesamtmenge Oxalsäure. Aus toxikologischer Sicht muß allerdings differenziert werden, ob Oxalsäure in Form des schwerlöslichen Salzes Kalziumoxalat vorliegt (Löslichkeitsprodukt bei 18°C: $1,78 \times 10^{-9}$), das auf Haut und Schleimhäuten nicht ätzend wirkt und im Magen-Darm-Trakt kaum resorbiert wird, oder ob Oxalsäure in freier Form bzw. als leichter lösliches Salz vorliegt. Saures Kaliumoxalat (bzw. Kaliumbioxalat) findet sich insbesondere in Spinat, Sauerklee, Sauerampfer und Rhabarber und kann in hoher Dosis die in Abschnitt 1.4.4 genannten Gesundheitsschäden hervorrufen.

1.4.3 Metabolismus der Oxalsäure im menschlichen Organismus

Oxalsäure ist Endprodukt der Metabolisierung von Ascorbinsäure (Vitamin C) und der Aminosäure Glycin. 35-44% der mit dem Harn ausgeschiedenen Oxalsäure stammen aus dem Abbau von Ascorbinsäure, 40% aus dem Abbau von Glycin (von Burg 1994). Mit der Nahrung aufgenommene Oxalsäure wird zu 2-5% im Dünndarm resorbiert, 50% werden bakteriell im Darm abgebaut, der Rest wird mit dem Stuhl wieder ausgeschieden (von Burg 1994). Die Resorption von Oxalsäure aus dem Verdauungstrakt variiert stark, abhängig von Dosis und Nahrungszusammensetzung. Kalziumzufuhr setzt die Resorption herab. Fastenbedingungen können die Resorption erhöhen. Resorbierte Oxalsäure

wird im menschlichen Organismus nicht weiter metabolisiert, sondern unverändert über die Nieren ausgeschieden oder im Körper abgelagert. Die normale, durchschnittliche Ausscheidung von Oxalsäure mit dem Harn wird zwischen 20 und 30 mg pro Tag angegeben (Ciba-Geigy AG 1977). Nach Verzehr einer Testdosis Oxalsäure wird das Maximum der Ausscheidung im Harn nach 4 Stunden erreicht, eine erhöhte Ausscheidungsrate kann noch 14 Stunden nach Verzehr nachgewiesen werden (Verschuere 1983).

1.4.4 Gesundheitsrisiken der Oxalsäure beim Menschen

Zu unterscheiden ist eine akute Toxizität nach kurzzeitiger Exposition gegenüber hohen Dosen von einer chronischen Toxizität nach langanhaltender Exposition gegenüber geringen Dosen. Schwere Vergiftungserscheinungen nach Verzehr größerer Mengen Oxalsäure sind beschrieben worden: Verätzungen der Schleimhaut des Magen-Darm-Traktes, schwere Gastroenteritis mit nachfolgendem Schock, schwerer Nierenschaden und Hirnödem (von Burg 1994). Der Literatur ist der Fall eines 53-jährigen Mannes bekannt, der nach Aufnahme von 6-8 g Oxalsäure durch eine Sauerampfersuppe eine Hypokalziämie, eine metabolische Azidose und Herzkammerflimmern entwickelte und innerhalb von zwei Stunden verstarb, wobei die Autopsie Kalziumoxalat-Kristalle in Nieren und Blutgefäßen sowie zentrilobuläre Lebernekrosen nachwies (Farre 1989). Die mittlere letale Dosis beim erwachsenen Menschen wird zwischen 15 und 30 g Oxalsäure peroral geschätzt. In Einzelfällen wurden auch Dosen von 30 bis 45 g überlebt. Bezüglich der inhalativen Exposition mit Oxalsäure-Aerosolen hoher Konzentration wurden Reizungen von Augen-, Mund- und Nasenschleimhäuten, Atemnot und Bewußtseinsverlust beschrieben. Bei Hautkontakt mit Oxalsäure wurden lokale Verätzungen berichtet (von Burg 1994).

Die schwerwiegendste Komplikation bei chronischer Exposition gegenüber Oxalsäure ist ein Nierenschaden durch Ablagerung von unlöslichen Kalziumoxalat-Kristallen in den Nierentubuli, was zu Oligurie, Anurie,

Albuminurie oder Hämaturie führen kann und, bei schwerer Schädigung, auch zu Urämie. Bei chronischer Exposition gegenüber Oxalsäure-Nebel wurde initial Nasenbluten, Kopfschmerz und Erbrechen beschrieben, im weiteren Verlauf auch Rückenschmerzen, Gewichtsverlust, Nervosität, Anämie, Albuminurie und Erschöpfungszustände (von Burg 1994). Bei chronischer dermalen Exposition ist mit Reizung von Haut und Unterhautgewebe zu rechnen.

1.4.5 Arbeitsplatzgrenzwerte für Oxalsäure

Die vom Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (vormals Bundesministerium für Arbeit und Sozialordnung) vorgelegte Richtlinie TRGS 900 (Technische Regeln für Gefahrstoffe) schreibt für Oxalsäure einen MAK-Wert (Maximale Arbeitsplatzkonzentration) von 1 mg/m³ vor (BMA 2000). Diese Legaleinstufung geht auf eine Empfehlung des europäischen „Wissenschaftlichen Ausschusses für Grenzwerte berufsbedingter Exposition gegenüber Arbeitsstoffen (SCOEL)“ zurück, die in die europäische Richtlinie 91/322/EWG Eingang fand (Europäische Kommission 1991). Dort wird der Grenzwert genannt mit der Anmerkung: „Wissenschaftliche Daten über gesundheitliche Auswirkungen sind derzeit noch unzureichend.“

1.4.5.1 Erläuterungen zum MAK-Wert

Die maximale Arbeitsplatzkonzentration ist in den Technischen Regeln für Gefahrstoffe der Bundesrepublik Deutschland definiert als die höchstzulässige Konzentration eines Arbeitsstoffes als Gas, Dampf oder Schwebstoff in der Luft am Arbeitsplatz, die nach dem gegenwärtigen Stand der Kenntnis auch bei wiederholter und langfristiger Exposition im allgemeinen die Gesundheit der Beschäftigten nicht beeinträchtigt und diese nicht unangemessen belästigt. Luftgrenzwerte sind an gleicher Stelle definiert als Schichtmittelwerte bei in der Regel täglich achtstündiger Exposition und bei Einhaltung einer durchschnittlichen Wochenarbeitszeit von 40 Stunden (Bundesregierung 1999). Liegt die Konzentration eines Arbeitsstoffes in der Arbeitsplatzluft unterhalb des MAK-

Wertes, dann sind in der Regel keine speziellen Schutzmaßnahmen, wie z.B. das Tragen von Atemschutzmasken, nötig.

Jedoch kann am Arbeitsplatz die Konzentration der Gefahrstoffe in der Atemluft erheblichen Schwankungen unterworfen sein. Die Begrenzung von Expositionsspitzen ist für die meisten Gefahrstoffe in der TRGS 900 geregelt, für die Oxalsäure allerdings noch nicht. In den USA gibt es bereits eine solche Regelung: Neben dem Schichtmittelwert von 1 mg/m^3 nennt die OSHA (Occupational Safety and Health Administration) einen Grenzwert für Expositionsspitzen mit Oxalsäure von 2 mg/m^3 . Dieser Grenzwert bezieht sich auf Meßintervalle von 15 Minuten, im Gegensatz zu acht Stunden beim Schichtmittelwert (OSHA 1989). Zur Bewertung einer möglichen Kurzzeiteexposition unter den untersuchten Bedingungen siehe Kap. 4.5. Angesichts der jüngsten europäischen Sachverständigen-Empfehlung ist auch in Deutschland in kürze mit einem Kurzzeitgrenzwert von 2 mg/m^3 zu rechnen.

1.4.5.2 Erläuterungen zu den Partikelfractionen

Von den gesamten im Atembereich eines Arbeitenden vorhandenen Schwebstoffen wird lediglich ein Teil eingeatmet. Er wird als einatembarer Anteil bezeichnet und meßtechnisch als einatembare Partikelfraktion (Fraktion E) erfaßt. Der alveolengängige Anteil der Fraktion E wird meßtechnisch als alveolengängige Partikelfraktion (Fraktion A) erfaßt. Die Partikelfractionen wurden weltweit einheitlich anhand von Abscheidekurven definiert (BIA 1993). Darin ist in Abhängigkeit vom aerodynamischen Partikeldurchmesser die mittlere Wahrscheinlichkeit dargestellt, mit der ein Partikel bei der Atmung in das entsprechende Kompartiment des Atmungstraktes gelangt. Neben den hier relevanten, obengenannten Partikelfractionen werden auf diese Weise auch eine thoraxgängige, extrathorakale und tracheobronchiale Partikelfraktion definiert. Meß- und Probennahmegeräte sind nur dann für eine arbeitsmedizinische Untersuchung hinsichtlich Über- oder Unterschreitung eines MAK-Wertes geeignet, wenn sie die Verhältnisse des menschlichen Atmungstraktes im Sinne

obengenannter Trennkurven-Definitionen nachbilden (BIA 1993). Zur Beurteilung der Gesundheitsgefahren durch Schwebstoffe wird je nach Gefahrstoff entweder die Fraktion E, die Fraktion A oder beide herangezogen. Entscheidend hierfür sind die aerodynamischen Eigenschaften der zu beurteilenden Gefahrstoffpartikel und der Wirkungs- oder Aufnahmeort des Gefahrstoffes innerhalb der Atemwege. Nach der Definition der TRGS 900 handelt es sich bei den Partikeln, die durch die Oxalsäure-Versprühung entstehen, um Nebel. Bei den Partikeln, die durch die Oxalsäure-Verdampfung entstehen, handelt es sich um Rauche. Für Nebel gilt, daß generell nur die Fraktion E zur Gefahrenbeurteilung herangezogen wird. Bei Rauchen entscheidet die TRGS 900 für jeden Gefahrstoff einzeln. Der in der TRGS 900 angeführte Oxalsäure-Grenzwert bezieht sich auf die Fraktion E (BMA 2000).

1.4.5.3 Zum Problem der Hautresorption

Die TRGS 900 sieht in der Oxalsäure einen Arbeitsstoff, bei dem die Einhaltung des MAK-Wertes zum Schutz vor gesundheitlichen Gefahren alleine nicht ausreichend ist, sondern bei dem die systemische Exposition auch durch Hautresorption ansteigen kann. Daher verlangt sie organisatorische oder arbeitshygienische Maßnahmen, um sicherzustellen, daß Hautkontakt mit Oxalsäure unterbleibt (BMA 2000).

1.5 Fragestellung der vorliegenden Arbeit

Das Sprühverfahren und das Verdampfungsverfahren der Oxalsäure zur Bekämpfung des Parasiten *Varroa destructor* in Bienenvölkern wurden untersucht. Die inhalative Exposition der Imker gegenüber Oxalsäure bei der typischen Anwendung beider Verfahren wurde gemessen. Anhand der gewonnenen Daten wurde der Frage nachgegangen, ob eine gesundheitliche Gefährdung der Imker besteht. Insbesondere interessierte, ob die bestehenden Luftgrenzwerte für Oxalsäure an Arbeitsplätzen eingehalten wurden. Darauf basierend wurde die Anwendersicherheit der beiden Anwendungsverfahren beurteilt. Entsprechende Schutzmaßnahmen für Imker wurden vorgeschlagen.

2 Material und Methodik

2.1 Studienaufbau

2.1.1 Untersuchungsgegenstand

Die Umgebungsluft in Atemnähe des Imkers wurde auf ihren Oxalsäure-Gehalt hin untersucht, während dieser in gewohnter Weise Oxalsäure mittels Sprüh- oder Verdampfungsverfahren zur Varroatose-Bekämpfung anwendet. Probennehmergeräte für die Fraktion E und die Fraktion A wurden parallel eingesetzt. 20 Imker im süddeutschen Raum wurden für die Teilnahme an der Untersuchung gewonnen. Sie wurden im Oktober 2001 in ihren Imkereien aufgesucht und behandelten unter Aufsicht im Rahmen der Studie zumeist ihre eigenen Bienenvölker. Ein Großteil der Imker hatte bereits Erfahrungen mit der Anwendung von Oxalsäure. Wenn nicht, wurde die Behandlungstechnik vorher erklärt. Die Probennahmen wurden während des gesamten Arbeitsablaufes an zehn bis 21 Bienenvölkern pro Imker durchgeführt. Die Imker wurden angehalten, in gewohnter Weise vorzugehen. Zum Eigenschutz wurden ihnen, wenn nicht schon vorhanden, eine Atemschutzmaske „FFP3“ und wasserundurchlässige Handschuhe zur Verfügung gestellt.

2.1.2 Örtliche Gegebenheiten

Nicht immer befand sich eine ausreichende Zahl Bienenvölker an einem Bienenstand. Wenn Wege zwischen den verschiedenen Bienenständen nötig waren, wurden die Probennahmen während des Standortwechsels unterbrochen. Die örtlichen Gegebenheiten waren vor dem Besuch in den Imkereien nicht bekannt. Zumeist arbeiteten die Imker an frei in der Landschaft stehenden Bienenkästen. Häufig waren die Kästen auch halboffen an überdachten Bienenständen platziert. Vier Imker aus der unten genannten Gruppe des Sprühverfahrens und ein Imker aus der Gruppe des Verdampfungsverfahren hielten sich während der Arbeiten zumindest teilweise im Innenraum eines Bienenhauses auf. Diese fünf Imker wurden retrospektiv in eine Gruppe „Bienenhaus“

zusammengefaßt und bei den statistischen Berechnungen den übrigen Imkern (Gruppe „Freistand“) gegenübergestellt. Dies geschah in der Annahme, daß die geringere Durchlüftung in Innenräumen im Vergleich zu offenen oder halboffenen Arbeitsplätzen einen Einflußfaktor bezüglich der Meßgröße darstellt.

2.1.3 Erhobene Daten

Der gesamte Arbeitsvorgang wurde vom Untersucher beobachtet. Etwaige Besonderheiten wurden protokolliert. Gleichzeitig wurden Daten erhoben über die Bauart, Größe und Aufstellung der Bienenkästen, die Dauer der Oxalsäure-Behandlung, die Plazierung der Probensammelgeräte relativ zur Windrichtung, die Wegstrecke zwischen den Bienenständen, die Witterung und die Stärke des Bienenfluges. Mittels einer portablen Meßstation wurden Temperatur, Luftdruck und Luftfeuchte kontinuierlich aufgezeichnet. Die Meßwerte von Temperatur und Luftdruck dienten später dazu, das gesammelte Luftvolumen auf thermodynamische Standardbedingungen zu normieren. Sämtliche teilnehmenden Imker bearbeiteten einen Fragebogen zu ihrer Erfahrung in der Anwendung von Oxalsäure, der Größe ihrer Imkerei und ihrem Hauptberuf.

2.1.4 Studienteilnehmer

Unter den 20 teilnehmenden Imkern befanden sich keine Berufsimker, sondern ausschließlich Nebenerwerbs- und Hobbyimker. Die Spanne der von den Imkern in ihren Imkereien betreuten Bienenvölker reichte von sechs bis 180. Die Altersspanne reichte von 30 bis 71 Jahre bei einem Altersdurchschnitt von 53 Jahren. Unter 19 männlichen Imkern befand sich nur eine Frau.

2.1.5 Untersuchungsgruppen

Die Imker wurden zuvor in zwei Gruppen aufgeteilt: zehn Imker behandelten ihre Bienenvölker mittels Sprühverfahren, zehn mittels Verdampfungsverfahren. In der Gruppe des Sprühverfahrens wurde bei acht Imkern die Arbeit an jeweils

zehn Bienenvölkern in die Beobachtungen der Studie einbezogen, bei zwei Imkern an jeweils 20 Völkern. In der Gruppe des Verdampfungsverfahrens behandelten sechs Imker jeweils zehn Völker im Rahmen der Studie, ein Imker elf Völker, ein Imker zwölf Völker, ein Imker 20 Völker und ein Imker 21 Völker. Somit war gewährleistet, daß in beiden Untersuchungsgruppen jeweils zwei Imker etwa die doppelte Anzahl Bienenvölker behandelten. Die Anzahl von zehn bzw. 20 Völkern repräsentieren einen üblichen Bestand an Bienenvölkern in Hobbyimkereien und ein übliches Arbeitspensum für Oxalsäure-Behandlungen an einem Arbeitstag. Die Imker in beiden Gruppen wurden nochmals unterteilt, je nachdem ob die Fraktion A der luftgetragenen Partikel mittels eines stationär am Bienenstock angeordneten Probennahmegeräts oder mittels eines personenbezogen an der Arbeitskleidung des Imkers befestigten Probennahmegeräts aufgenommen wurde. In der Gruppe des Sprühverfahrens enthielt die Untergruppe der stationären Probennahmen vier Imker, die der personenbezogenen Probennahmen sechs Imker. In der Gruppe des Verdampfungsverfahrens waren die Untergruppen mit jeweils fünf Imkern gleich groß. Die bezüglich der Arbeitsplatzgrenzwerte relevantere Fraktion E der luftgetragenen Partikel wurde bei sämtlichen Imkern einheitlich mittels stationärer Probennahme ermittelt.

2.1.6 Zeitpunkt der Probennahmen

Üblicherweise versucht der Imker, seine Bienenvölker im Herbst oder Winter zu einem Zeitpunkt mit Oxalsäure zu behandeln, wenn keine Bienenbrut mehr vorhanden ist. Je nach Witterung kann er diesbezüglich ab November relativ sicher sein. Da zur Durchführung der Probennahmen innerhalb der vorliegenden Untersuchung die Termine von 20 Imkern koordiniert werden mußten und ungünstiges Wetter zum festgesetzten Termin die imkerlichen Arbeiten unmöglich gemacht hätte, wurde der Zeitpunkt der Probengewinnung auf die zweite Oktoberhälfte 2001 vorgezogen. Somit waren relativ stabile Witterungsverhältnisse gegeben. Andererseits mußten aus diesem Grund einige Imker ihre Bienenvölker während der brutfreien Zeit außerhalb der Studie nachbehandeln.

2.1.7 Dauer der Probennahmen

Die Dauer der Oxalsäure-Behandlung an allen zehn bis 21 Bienenvölkern und damit die Dauer der Probennahmen betrug 52 bis 224 Minuten, durchschnittlich 106 Minuten. Während es zwischen einzelnen Imkern große individuelle Unterschiede im Arbeitstempo gab, konnte zwischen den beiden Behandlungsverfahren kein nennenswerter Unterschied im Zeitaufwand festgestellt werden: Die Arbeitsdauer betrug beim Sprühverfahren durchschnittlich 111 Minuten, beim Verdampfungsverfahren durchschnittlich 100 Minuten. Pro Volk gerechnet betrug der Zeitaufwand beim Sprühverfahren durchschnittlich neun Minuten, beim Verdampfungsverfahren durchschnittlich acht Minuten.

2.2 Methode der Probengewinnung

2.2.1 Apparative Anordnung

Mit einem Membranfilter bestückte Probensammelköpfe wurden durch Schläuche mit Luftsammelpumpen verbunden. Bei den stationären Probennahmen wurde ein Volumenmeßgerät dazwischengeschaltet (Abb. 1). Luft aus der Arbeitsplatzumgebung wurde über die Öffnungen der Probensammelköpfe angesaugt und passierte nacheinander Membranfilter, Volumenmeßgerät und Pumpe, bevor sie das System wieder verlassen konnte. Die Oxalsäure-Partikel der Umgebungsluft verblieben dabei auf dem Membranfilter.



Abb. 1: Überblick über den Aufbau der Meßgeräte. Rechts die auf Ständer montierten Probensammelköpfe für die einatembare und die alveolengängige Partikelfraktion. Dahinter die Bienenkästen. Davor die Luftsampelpumpe und die Volumenmeßgeräte auf einem Wägelchen. In der linken Bildmitte eine Autobatterie zum Betrieb des „Varrox®-Verdampfers“ auf einer Schubkarre. Ganz links ein Koffer mit Zubehör.

2.2.1.1 Probensammelköpfe

Bei der Probengewinnung wurde auf Standardmethoden zurückgegriffen, wo dies möglich war. Wie oben ausgeführt sind Meß- und Probennahmegeräte nur dann für Arbeitsplatzmessungen zur Prüfung auf Einhaltung eines MAK-Wertes geeignet, wenn der Hersteller die Konformität der damit verwendeten Methode zur DIN/EN 481 attestiert. Die in der vorliegenden Untersuchung verwendeten

Probensammelköpfe sind Entwicklungen des Berufsgenossenschaftlichen Instituts für Arbeitssicherheit und konform zur DIN/EN 481, wenn sie mit Durchflußraten von 3,50 +/- 0,88 l/min (+/- 25%) (Probensammelkopf für die Fraktion E) bzw. 2,00 +/- 0,50 l/min (+/- 25%) (Probensammelkopf für die Fraktion A) betrieben werden.

2.2.1.2 Durchflußraten

Für sämtliche stationäre (nicht personenbezogene) Probennahmen wurde eine Zweikanal-WISA-Luftsammelpumpe benutzt. Bei diesem Gerätetyp wird die Durchflußrate über die hohe Leistungsaufnahme stabilisiert. Eine elektronische Flußregelung besteht nicht. Somit wäre eine leichte Abnahme der Durchflußrate mit zunehmender Belegung des Filters und damit zunehmendem Widerstand denkbar. Eine Beeinflussung der Ergebnisse durch diesen Effekt oder durch sonstige Schwankungen der Durchflußrate wurde durch das vorgeschaltete Volumenmeßgerät minimiert. Die tatsächlich am Gerät gemessene Durchflußrate lag bei 3,54 +/- 0,43 l/min für den Kanal der Fraktion E und bei 2,17 +/- 0,24 l/min für den Kanal der Fraktion A, somit auf beiden Kanälen innerhalb der obengenannten Toleranzen der Sammelmethode. Für die personenbezogenen Probennahmen der Fraktion A wurde eine portable Luftsammelpumpe verwendet, deren Durchflußrate elektronisch geregelt ist. Die elektronische Regelung ist in der Lage, etwaige Veränderungen des Strömungswiderstandes, z.B. durch zunehmende Filterbelegung, zu kompensieren. An dieser Pumpe wurde eine tatsächliche Durchflußrate von 1,88 +/- 0,21 l/min gemessen, was ebenfalls innerhalb obengenannter Toleranzen der Sammelmethode liegt.

2.2.1.3 Filter

Für die Sammlung von Oxalsäure gab es zum Durchführungszeitpunkt der vorliegenden Untersuchung in Deutschland noch keinen Standard bezüglich des Filters, über den eine Probennahme erfolgen sollte. Deshalb wurde auf eine Vorschrift der US-amerikanischen Occupational Safety and Health Administra-

tion (OSHA) zurückgegriffen, die Filter aus Zelluloseesther mit einer Porengröße von 0,8 µm vorsieht (OSHA 1993). Pro Imker und Partikelfraktion wurde ein Filter benutzt, der während des gesamten Arbeitsgangs an allen zehn bis 21 Bienenvölkern im jeweiligen Probensammelkopf verblieb. Unmittelbar nach Beendigung der imkerlichen Arbeiten wurden die Filter den Sammelköpfen entnommen, in fabrikneue Petrischalen verschlossen und zur weiteren Analytik ins Labor verbracht.

2.2.2 Platzierung der Probensammelköpfe

2.2.2.1 Sprühverfahren

Die Sammelköpfe wurden auf Ständer montiert und im Arbeitsbereich des Imkers während der Oxalsäure-Behandlung platziert. Beim Sprühverfahren erfolgte die Probennahme in einer Entfernung von einem Meter zur behandelten Wabe, seitlich des arbeitenden Imkers, etwa auf dessen Schulterhöhe (Abb. 2). Sobald der Imker zum nächsten Bienenvolk weiterwanderte, wurde die Sammelapparatur entsprechend den obigen Angaben dorthin verschoben. Die Platzierung relativ zur vorherrschenden Windrichtung erfolgte zufällig und richtete sich insbesondere nach den örtlichen Platzverhältnissen, um den Imker bei der Arbeit möglichst wenig zu behindern. In den meisten Fällen wählte der Imker frei die Reihenfolge, in der er die Bienenvölker bearbeitete, und die Sammelapparatur folgte ihm nach, so daß sie neben ihm auf der Seite der schon behandelten Völker zu stehen kam.



Abb. 2: Beim Sprühverfahren muß jede einzelne Wabe aus dem Bienenkasten entnommen und von beiden Seiten besprüht werden. Unmittelbar neben dem Arbeitsplatz des Imkers sind die Probensammelköpfe platziert.

2.2.2.2 Verdampfungsverfahren

Beim Verdampfungsverfahren wurden die Sammelköpfe innerhalb von einem Meter zum Flugloch, durch das der Verdampfungsapparat eingebracht wurde, positioniert, etwas oberhalb der Fluglochhöhe und somit etwa auf Kopfhöhe des Imkers, der sich zur Bearbeitung des Bienenvolkes zum Flugloch hinunterbeugte (Abb. 3). Eine leichte, seitliche Versetzung mußte erfolgen, um den Imker bei seiner Arbeit nicht zu behindern. Die Sammelköpfe verblieben bei laufender Pumpe an diesem Ort, auch wenn der Imker sich entfernte, um z.B. während des Verdampfungsvorgangs austretender Oxalsäure auszuweichen (Abb. 4, 5 und 6). Beim Fortschreiten der Arbeit zum nächsten Bienenvolk wanderte die Apparatur entsprechend mit. Für die Aufstellung relativ zur Windrichtung gilt das im Abschnitt 2.2.2.1 gesagte entsprechend. So konnte es vorkommen, daß die Luftbewegung austretendes Oxalsäure-Aerosol in Richtung der Probensammelköpfe wehte, während der Imker in solchem Fall leicht ausweichen konnte.



Abb. 3: Ein Imker beim Einführen des „Varroa®-Verdampfers“ durch das

Flugloch. Der stationär auf einem Ständer montierte Probensammelkopf für die einatembare Partikelfraktion verbleibt während des Verdampfungsprozesses am Bienenstock, der Probensammelkopf für die alveolengängige Partikelfraktion ist hingegen an der Kleidung des Imkers im Brustbereich befestigt und entfernt sich mit diesem zwischenzeitlich vom Bienenstock.

2.2.2.3 Personenbezogene Messungen

Bei den personenbezogenen Probennahmen der Fraktion A wurde der Sammelkopf mit Klebeband an der Kleidung des Imkers über dem Brustbein befestigt (Abb. 4). Somit befand sich der Sammelkopf während des gesamten Arbeitsablaufs am tatsächlichen Aufenthaltsort des Imkers, der insbesondere beim Verdampfungsverfahren zeitweise einige Meter abseits des behandelten Bienenvolkes lag.



Abb. 4: Der Imker wartet etwas abseits, bis die Oxalsäure im Bienenstock verdampft ist. Die portable Luftsammelpumpe trägt er in seiner Jackentasche mit sich.

2.3 Aufarbeitung der Proben und Durchführung der Messungen im Labor

2.3.1 Eluieren der Oxalsäure vom Filter

Die Membranfilter aus den Probennahmen zur Fraktion E wurden vor dem Eluieren der Oxalsäure exakt geviertelt. Die Membranfilter aus den Probennahmen zur Fraktion A wurden exakt halbiert. Somit konnte das Volumen des Eluats gering gehalten werden, und der jeweils verbleibende Teil des Filters konnte zum Zwecke evtl. späterer Kontrollmessungen zurückgestellt werden. Die Oxalsäure auf den viertel bzw. halben Filtern wurde mit jeweils 1 ml bi-distilliertem Wasser heruntergelöst. Von diesem Eluat wurden jeweils 20 µl ohne weitere Filtration zur HPLC-Analytik injiziert.

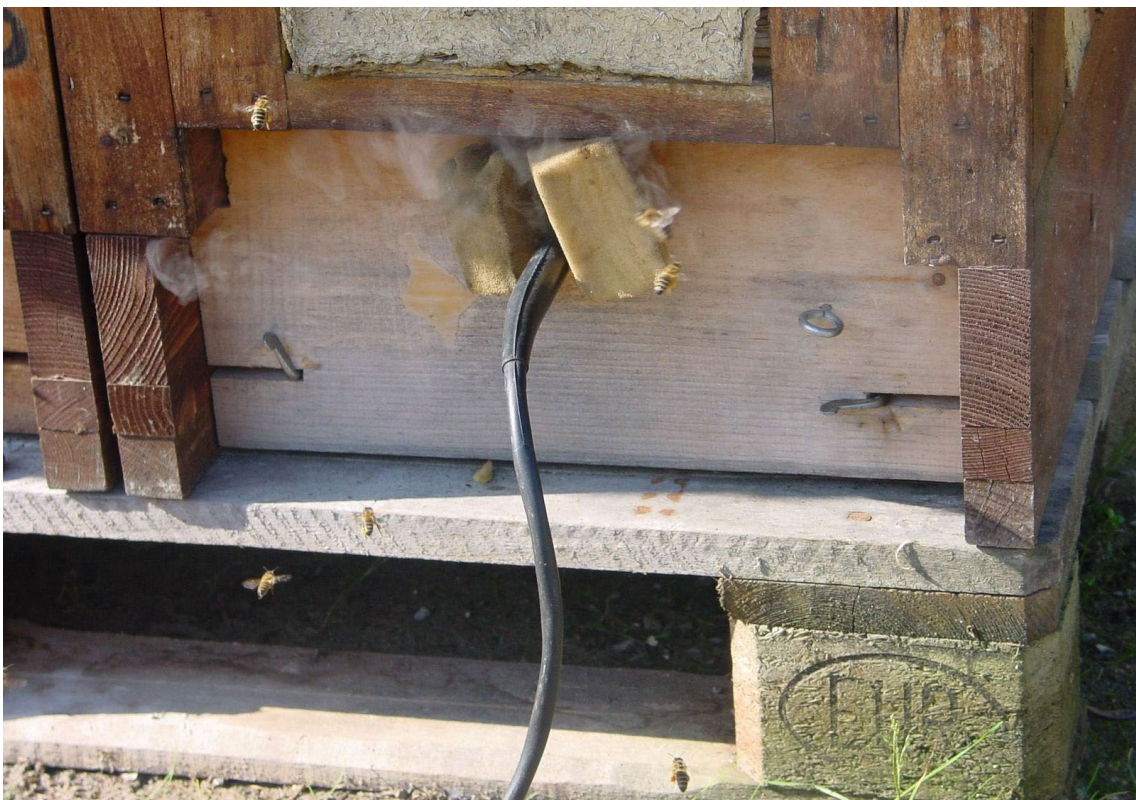


Abb. 5: Der „Varro[®]-Verdampfer“ steckt im Flugloch, das mit Schaumstoff verschlossen ist. Während des Verdampfungsprozesses tritt Oxalsäure-Aerosol durch die Ritzen aus.



Abb. 6: Die vor dem Bienenkasten aufgebaute Meßapparatur bei der Probenahme während des Verdampfungsprozesses. Inzwischen wartet der Imker in gebührendem Abstand im Hintergrund.

2.3.2 HPLC-Methodik

Die verwendete HPLC-Methode wurde aus der Literatur übernommen (Khaskhali et al. 1996). Als Trennsäule diente eine mit „LiChrosorb® RP-18 (5µm)“ gefüllte „LiChroCART® 250-4“ der Fa. Merck. Es handelte sich um eine reversed-phase-Säule mit unpolaren Ketten von 18 Kohlenstoffatomen auf Kieselgelbasis und einer Partikelgröße von 5 µm. Die Dimension der Säule betrug 250*4 mm. Als mobile Phase wurde 0,25%-ige Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung mit Zusatz von 0,0025 M Tetrabutylammoniumhydrogensulphat verwendet und mittels Orthophosphorsäure auf pH 2,0 gepuffert. Die Durchflußrate betrug 1,0 ml/min. Die Detektion erfolgte mittels UV-Detektor bei einer Wellenlänge von 210 nm.

2.3.3 Auswertung

Das Chromatogramm zeigte einen scharf abgegrenzten Oxalsäure-Peak nach einer gut reproduzierbaren Retentionszeit von 5,8 Minuten. Die Kalibriergerade war linear im Bereich von 0,9 bis 22,5 mg/l Oxalsäure. Als untere Bestimmungsgrenze wurde für die HPLC-Analytik 0,9 mg/l experimentell bestimmt. Fünf der 40 Messungen lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Für die weitere statistische Auswertung wurde für diese Proben ein Meßwert gleich der Bestimmungsgrenze von 0,9 mg/l angenommen. Von der Oxalsäure-Konzentration im gemessenen Eluat erfolgte die Rückrechnung auf die Oxalsäure-Belegung des Membranfilters und in einem zweiten Schritt, unter Berücksichtigung des durch den Filter gepumpten Luftvolumens (umgerechnet auf thermodynamische Standardbedingungen von 20°C Temperatur und 1013 hPa Luftdruck), die Rückrechnung auf die Oxalsäure-Konzentration in der Arbeitsplatzluft.

2.3.4 Meßfehler

Die verwendeten Probensammelgeräte (Typ „GSP“ für die einatembare Parti-

kelfraktion und Typ „FSP“ für die alveolengängige Partikelfraktion) und das mit ihnen verwendete Probennahmeverfahren wurden vom Hersteller (Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit) validiert. Für beide Geräte ermittelte der Hersteller experimentell Meßfehler, die unterhalb des in der TRGS 402 geforderten maximalen Gesamtfehlers von $\pm 30\%$ lagen. Eine Einschränkung bestand allerdings für Probennahmen mit dem Gerät „GSP“ bei hohen Windgeschwindigkeiten (4 m/s): Sehr grobe Staubpartikel mit medianen Durchmessern über 10 μm konnten nicht mehr ausreichend genau gemessen werden. Niedrige (0,5 m/s) und mittlere (1 m/s) Windgeschwindigkeiten waren hingegen mit dem Gerät „GSP“ ausreichend genau meßbar (Riediger 1996).

Die Windgeschwindigkeiten an den Außenbereichsarbeitsplätzen der hier vorgelegten Untersuchung wurden jeweils zu Beginn und am Ende einer jeden Probennahme gemessen. Die durchschnittliche Windgeschwindigkeit (Mittelwert der beiden Messungen) lag unter Berücksichtigung aller 20 Probennahmen im Mittel bei 43 m/min (0,72 m/s) (Spannweite 0-182 m/min bzw. 0-3,03 m/s). Bei sechs der 20 Probennahmen lag die durchschnittliche Windgeschwindigkeit über 1 m/s. Somit wurden diese sechs Probennahmen unter Bedingungen durchgeführt, für die die Genauigkeit hinsichtlich sehr grober Staubpartikel nicht zweifelsfrei belegt ist. Andererseits wurde keine der Probennahmen bei hohen Windgeschwindigkeiten (4 m/s) durchgeführt.

An anderer Stelle wurden vom Hersteller experimentell gewonnene Daten zum Fehler der Probennahmemethode mit dem Gerät „GSP“ veröffentlicht (BIA 1999). Unter vier verschiedenen Versuchsbedingungen wurden Standardabweichungen zwischen 3,1% und 13,6% ermittelt. Bei Annahme des „schlimmsten Falls“ (13,6%) erscheint es statthaft, diesen Fehler zur Ermittlung des Gesamtfehlers mit dem Fehler der Laboranalytik zu verrechnen. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurde für die gesamte Laboranalytik (von der Aufbereitung der Membranfilter bis zur Messung mittels HPLC) experimentell ein Fehler von $\pm 4,0\%$ ermittelt. Unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung errechnet sich daraus ein Gesamtfehler der hier

verwendeten Methoden von +20,4% / -15,5%. Somit wurde die Forderung der TRGS 402 nach einem Gesamtfehler kleiner +/- 30% erfüllt. Dies gilt für alle Messungen der vorliegenden Untersuchung zur Fraktion E, bei denen sämtliche Probennahmen stationär durchgeführt wurden, sowie bedingt (s.u.) für die Gruppe „stationäre Probennahme“ der Messungen zur Fraktion A (n=9). Bei den genannten Messungen wurde das Pumpvolumen der Luftsammelpumpe mittels geeichter Volumenmeßgeräte bestimmt, so daß der Fehler des Pumpvolumens vernachlässigbar erscheint.

Anders verhält es sich in der Gruppe „personenbezogene Probennahme“, einer Teilmenge der Messungen zur Fraktion A (n=11). Hier wurde das Pumpvolumen anhand der Laufzeit der portablen Luftsammelpumpe bestimmt. Somit fließt die Schwankung der Durchflußrate in die Fehlerberechnungen ein.

Für die Probennahmemethode in Verbindung mit dem Gerät „FSP“, das hier für die Probennahmen zur Fraktion A verwendet wurde, findet sich in der Literatur lediglich die grobe Angabe eines Fehlers kleiner +/- 30% (Riediger 1996). Würde man einen Fehler annehmen, der den obigen experimentellen Daten zum Gerät „GSP“ entspricht („worst case“ +/- 13,6%), könnten folgende Berechnungen angestellt werden:

Die Durchflußrate der portablen Luftsammelpumpe wurde im Rahmen der vorliegenden Untersuchung experimentell mit 1,88 l/min +/- 11,2% ermittelt. In Kombination mit den oben angeführten Berechnungen ergibt sich hieraus ein Gesamtfehler für die Gruppe „personenbezogene Probennahme“ von +35,5% / -24%. Damit wird die Vorgabe der TRGS 402 (+/- 30%) knapp verfehlt. Diese Aussage relativiert sich allerdings, wenn man bedenkt, daß in der obengenannten Fehlerangabe des Herstellers zum Gerät „GSP“ bereits eine nicht näher bezeichnete Schwankung der Durchflußraten enthalten ist. Somit wurden Schwankungen der Durchflußrate in der hier durchgeführten Berechnung des Gesamtfehlers zweifach berücksichtigt.

2.4 Statistische Auswertung

2.4.1 Einatembare Partikelfraktion (Fraktion E)

Die Auswertung der Daten der Fraktion E erfolgte mittels Berechnung einer zweifaktoriellen, linearen Regression, wobei als Faktor neben der Zugehörigkeit der Daten in die Gruppen „Sprühverfahren“ oder „Verdampfungsverfahren“ auch ihre Zugehörigkeit in die Gruppen „Freiland“ oder „Bienenhaus“ berücksichtigt wurden. Der Shapiro-Wilk-Test auf Normalverteilung wurde durchgeführt und bestätigte die Annahme von Normalverteilung für die beiden erstgenannten Gruppen auf einem 10%-Signifikanzniveau. Somit war für die nachfolgenden Berechnungen keine Datentransformation nötig. Es erfolgte die Berechnung der Mittelwerte und der Konfidenzintervalle der Mittelwerte auf dem Niveau einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5%, einerseits bei Aufteilung der Meßwerte in die Gruppen „Sprühverfahren“ und „Verdampfungsverfahren“, andererseits bei Aufteilung in die Gruppen „Freiland“ und „Bienenhaus“. Die Mittelwerte wurden jeweils mit dem ganzen, halben und viertel Grenzwert für Oxalsäure der TRGS 900 verglichen. Außerdem erfolgte eine Gegenüberstellung der Mittelwerte der jeweils komplementären Gruppen.

2.4.2 Alveolengängige Partikelfraktion (Fraktion A)

Die Daten der Fraktion A wurden mittels Berechnung einer dreifaktoriellen, linearen Regression ausgewertet, wobei zusätzlich zu den obengenannten Einflußfaktoren noch die Zugehörigkeit der Daten in die Gruppen „stationäre Probennahme“ oder „personenbezogene Probennahme“ berücksichtigt wurde. Eine Datentransformation mittels dekadischer Logarithmierung war notwendig, um eine Normalverteilung der Gruppen „Sprühverfahren“ bzw. „Verdampfungsverfahren“ zu erreichen, was zur Grundlage der weiteren Berechnungen wurde. Wie bei den Berechnungen zur Fraktion E wurden auch hier die Mittelwerte und die Konfidenzintervalle der Mittelwerte auf dem Niveau einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% berechnet, erstens bei Aufteilung der Meßwerte in die Gruppen „Sprühverfahren“ und „Verdampfungsverfahren“, zweitens bei Auftei-

lung in die Gruppen „Freiland“ und „Bienenhaus“ und drittens bei Aufteilung in die Gruppen „stationäre Probennahme“ und „personenbezogene Probennahme“. Es erfolgte wieder eine Gegenüberstellung der Mittelwerte der jeweils komplementären Gruppen.

3 Ergebnisse

Sämtliche Einzelmeßwerte sind in Verbindung mit den jeweiligen Gruppenzugehörigkeiten in Tabelle 1 aufgelistet und in den Abbildungen 7 und 8 graphisch dargestellt.

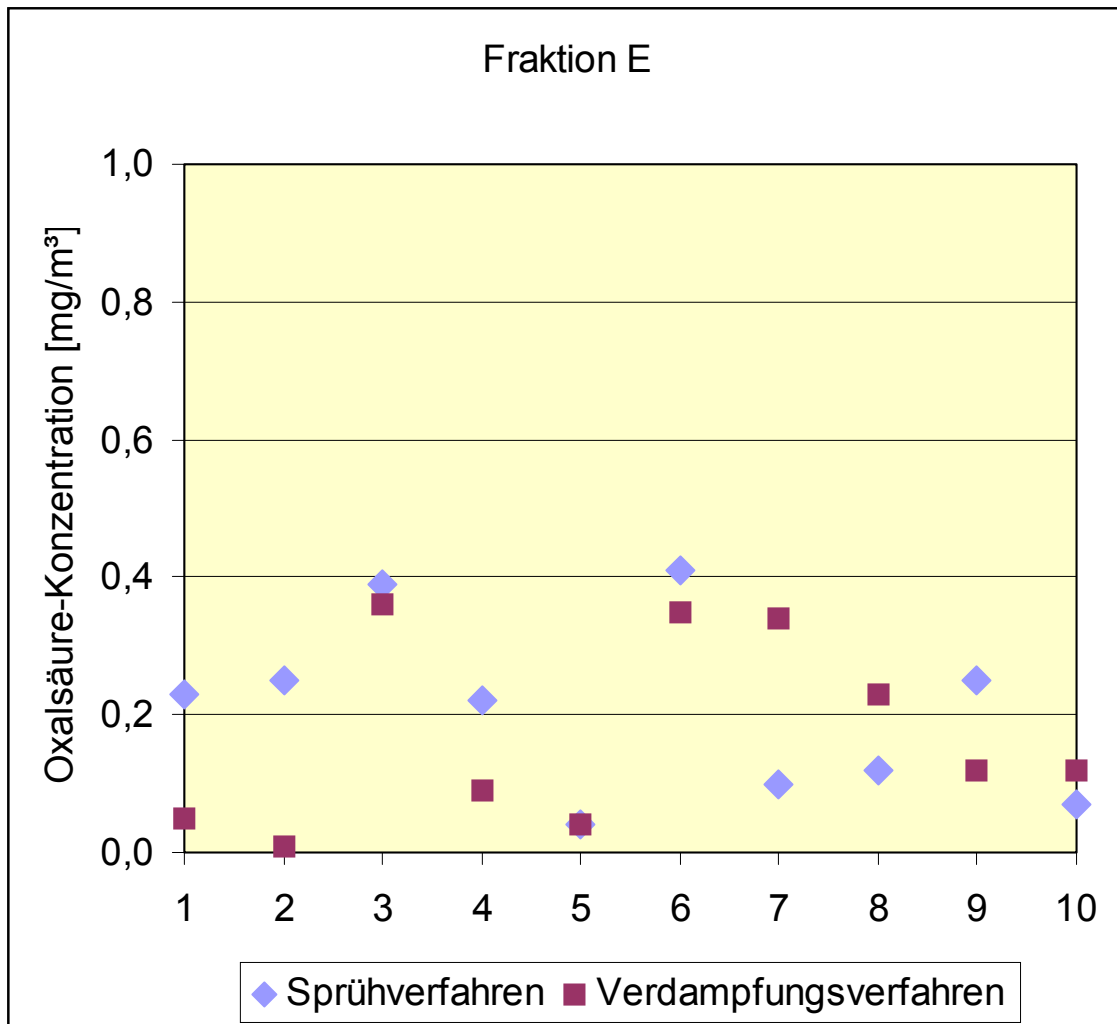


Abb. 7: Meßwerte der Fraktion E als Datenpunktwolke. Die Reihenfolge der Datenpunkte bzgl. der X-Achse (Teilnehmer 1-10) ist zufällig. Gegenübergestellt sind die Gruppen „Sprühverfahren“ und „Verdampfungsverfahren“. Das Maximum der Skala der Y-Achse markiert den MAK-Wert für Oxalsäure der TRGS 900 von 1,0 mg/m³. Es wird sofort sichtbar, daß alle Meßwerte deutlich unter dem MAK-Wert liegen.

	Verfahren	Fraktion E [mg/m ³]	Aufstellung	Fraktion A [mg/m ³]	Plazierung	An- zahl
1	Sp	0,23	Fs	0,06	pb	10
2	Sp	0,25	Bh	0,27	st	20
3	Sp	0,39	Bh	0,60	pb	10
4	Sp	0,22	Fs	0,17	pb	10
5	Sp	0,04	Fs	0,03	pb	10
6	Sp	0,41	Bh	0,67	st	10
7	Sp	0,10	Bh	0,08	st	20
8	Sp	0,12	Fs	0,03	pb	10
9	Sp	0,25	Fs	0,22	st	10
10	Sp	0,07	Fs	0,04	pb	10
11	Vd	0,05	Fs	0,01	pb	21
12	Vd	0,01	Fs	0,01	st	11
13	Vd	0,36	Fs	0,35	st	12
14	Vd	0,09	Fs	0,10	st	10
15	Vd	0,04	Fs	0,01	pb	10
16	Vd	0,35	Fs	0,21	st	10
17	Vd	0,34	Bh	0,36	st	10
18	Vd	0,23	Fs	0,10	pb	10
19	Vd	0,12	Fs	0,01	pb	10
20	Vd	0,12	Fs	0,03	pb	20

Tab. 1: Sämtliche Meßergebnisse in den Spalten „Fraktion E“ (einatembare Partikelfraktion) und „Fraktion A“ (alveolengängige Partikelfraktion). Aufteilung der Studienteilnehmer (Nummer 1-20) in die Gruppen „Sprühverfahren“ (Sp) bzw. „Verdampfungsverfahren“ (Vd), in die Gruppen „Freistand“ (Fs) bzw. „Bienenhaus“ (Bh) und in die Gruppen „stationäre Probennahme“ (st) bzw. „personenbezogene Probennahme“ (pb). Erläuterungen zu den Gruppeneinteilungen siehe Kap. 2.1.5 und 2.1.2. In der letzten Spalte ist die Anzahl der Bienenvölker vermerkt, die die Teilnehmer im Rahmen der Studie behandelten.

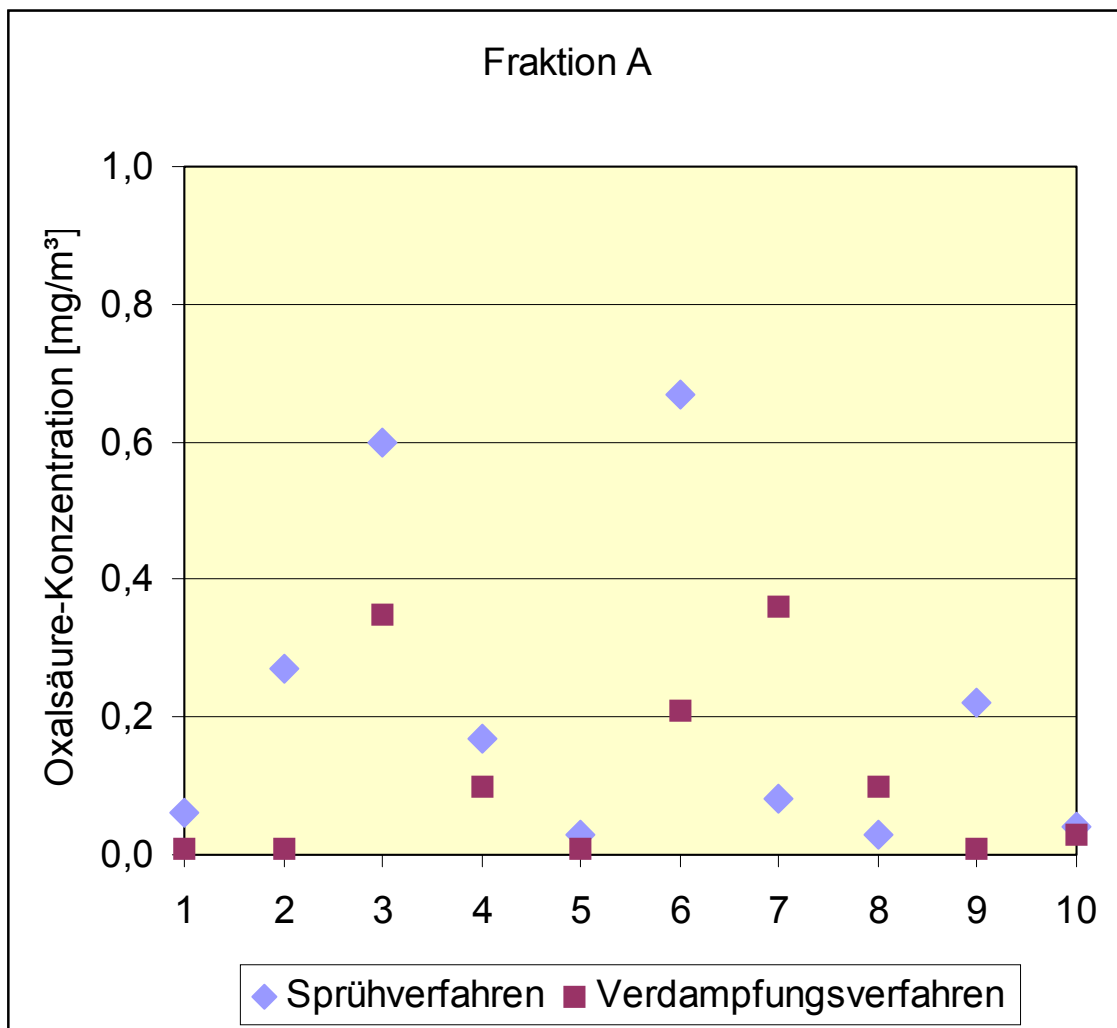


Abb. 8: Einzelmeßwerte der Fraktion A als Datenpunktwolke. Die Reihenfolge der Datenpunkte bzgl. der X-Achse (Teilnehmer 1-10) ist zufällig. Gegenübergestellt sind die Gruppen „Sprühverfahren“ und „Verdampfungsverfahren“.

3.1 Einatembare Partikelfraktion (Fraktion E)

Es erfolgten 20 Einzelmessungen von Oxalsäure-Konzentrationen der Fraktion E in der Arbeitsplatzluft. Die Mittelwerte der einzelnen Untersuchungsgruppen und die Vertrauensbereiche der Mittelwerte bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Fraktion E				
Gruppe	Stichproben- größe n	Mittelwert [mg/m ³]	Vertrauensbereich [mg/m ³]	
			untere Grenze	obere Grenze
Sp	10	0,22	0,15	0,30
Vd	10	0,23	0,14	0,32
Fs	15	0,15	0,09	0,22
Bh	5	0,30	0,19	0,41

Tab. 2: Mittelwerte der Fraktion E sowie die Vertrauensbereiche der Mittelwerte auf 5%-Signifikanzniveau. Unterschieden werden die Gruppen „Sprühverfahren“ (Sp), „Verdampfungsverfahren“ (Vd), „Freistand“ (Fs) und „Bienenhaus“ (Bh).

3.1.1 Sprühverfahren vs. Verdampfungsverfahren

Der Mittelwert der Einzelmessungen in der Gruppe „Sprühverfahren“ (n=10) lag bei 0,22 mg/m³, in der Gruppe „Verdampfungsverfahren“ (n=10) bei 0,23 mg/m³. Beide Mittelwerte unterschritten signifikant den halben Grenzwert der TRGS 900 von 0,5 mg/m³. Zwischen den beiden Verfahren bestand kein signifikanter Unterschied (Abb. 9).

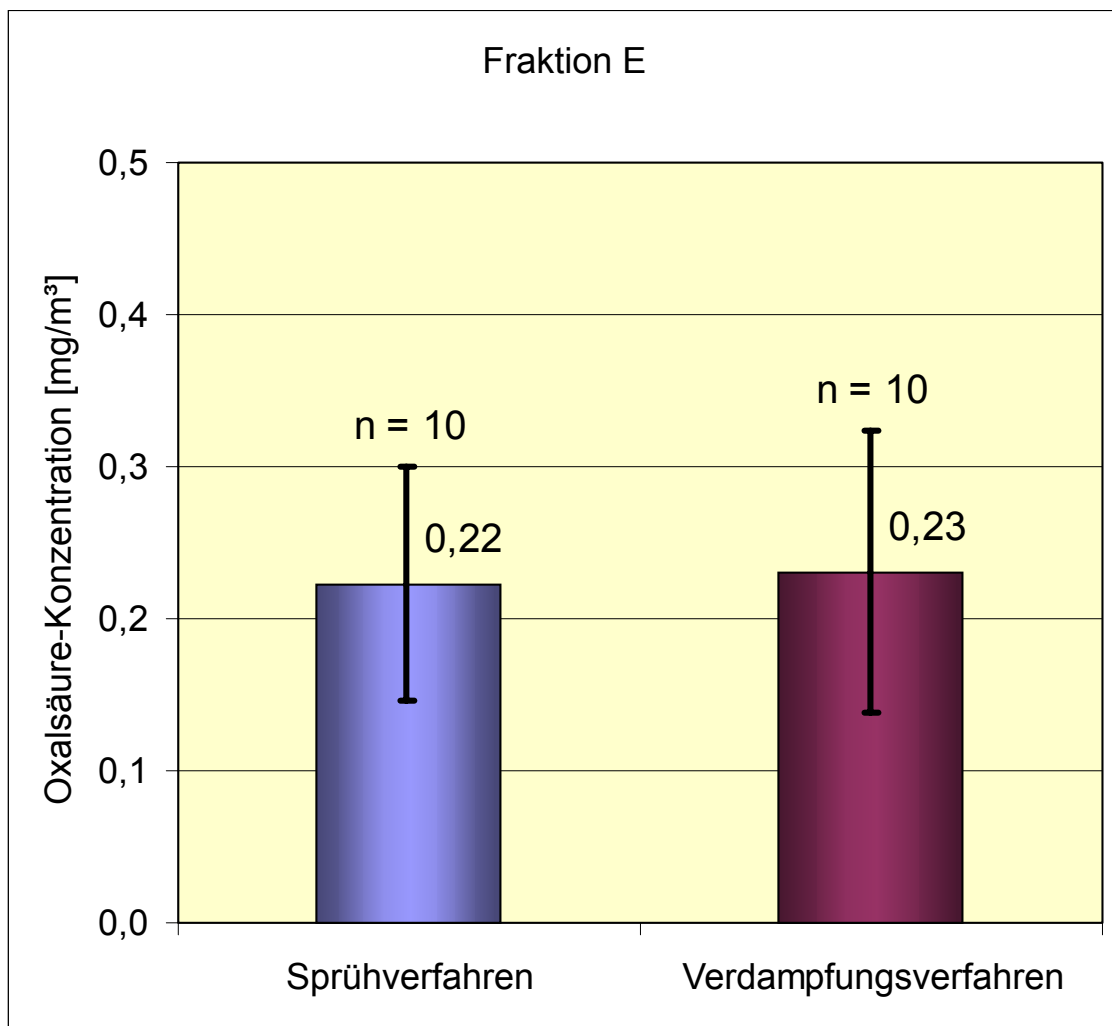


Abb. 9: Mittelwerte der Gruppen „Sprühverfahren“ und „Verdampfungsverfahren“ sowie deren Vertrauensbereiche (Irrtumswahrscheinlichkeit 5%) bzgl. der Fraktion E.

3.1.2 Freiland vs. Bienenhaus

In der Untersuchungsgruppe „Freiland“ lag der Mittelwert der Einzelmessungen ($n=15$) bei $0,15 \text{ mg/m}^3$ und unterschritt signifikant den viertel Grenzwert der TRGS 900 von $0,25 \text{ mg/m}^3$. Der Mittelwert der Gruppe „Bienenhaus“ ($n=5$) lag bei $0,30 \text{ mg/m}^3$ und unterschritt zumindest den halben Grenzwert signifikant.

Zwischen den beiden Gruppen bestand ein signifikanter Unterschied (Irrtumswahrscheinlichkeit 5%): Die Oxalsäure-Konzentration in der Arbeitsplatzluft ist am Freistand niedriger (Abb. 10).

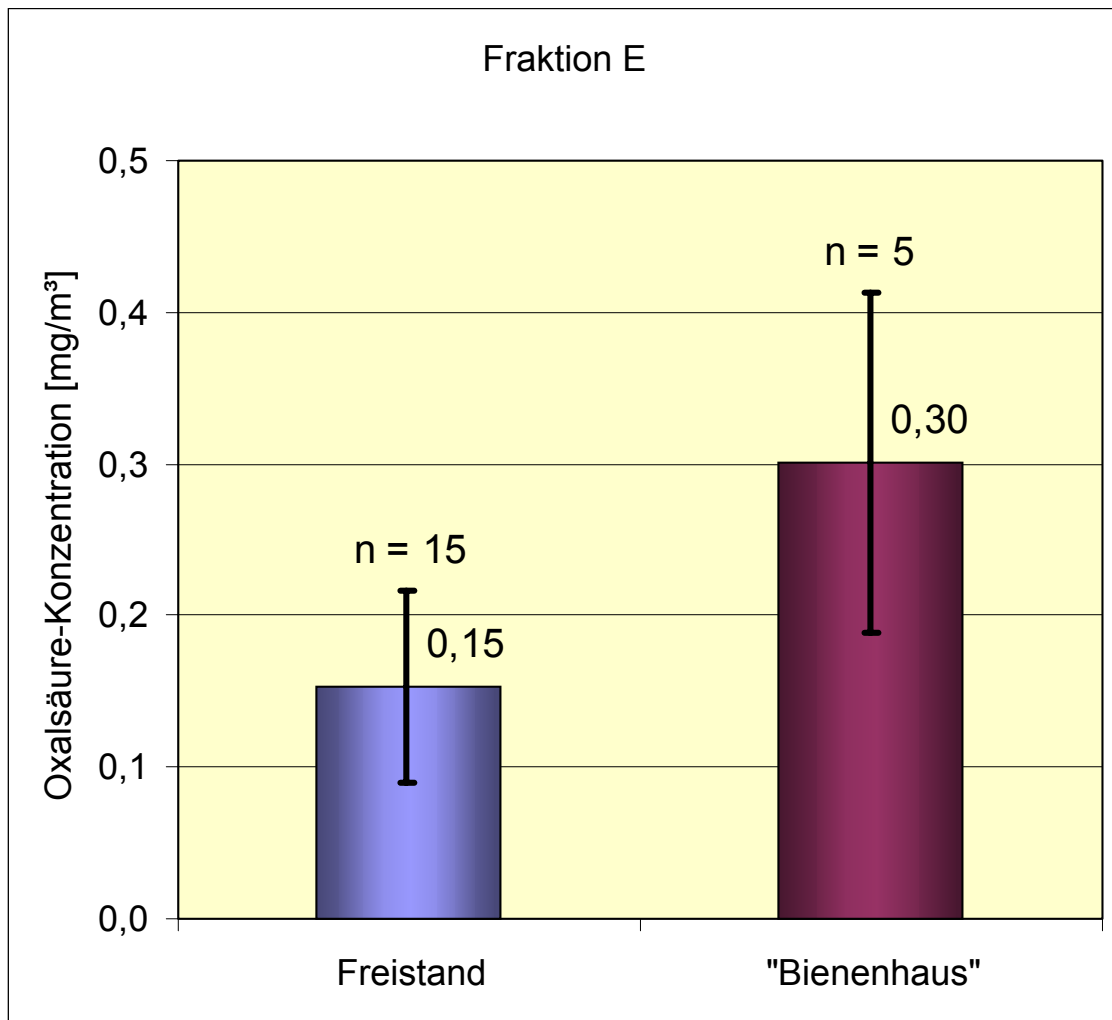


Abb. 10: Mittelwerte der Gruppen „Freistand“ und „Bienenhaus“ sowie deren Vertrauensbereiche (Irrtumswahrscheinlichkeit 5%) bzgl. der Fraktion E. Diese Form der Darstellung ermöglicht ein bequemes Ablesen, ob zwischen den beiden Gruppen ein statistisch signifikanter Unterschied besteht. Wenn, wie im vorliegenden Fall, die Vertrauensbereiche der Mittelwerte den Mittelwert der jeweils anderen Gruppe nicht einschließen, besteht ein Unterschied auf 95%-Signifikanzniveau. Zu beachten ist, daß in der Gruppe „Bienenhaus“ nicht tatsächlich alle Messungen in Innenräumen durchgeführt wurden, siehe Abschnitte 2.1.5 und 2.1.2.

3.1.3 Erwartungswerte der einzelnen Faktorenkombinationen

Aus dem statistischen Modell wurden Erwartungswerte einzelner Faktorenkombinationen rechnerisch ermittelt. Sie sind in Tabelle 3 aufgelistet. Ein Vertrauensbereich kann für diese Erwartungswerte nicht angegeben werden.

Fraktion E			
Faktoren- kombinationen	Stichprobengröße n	Erwartungswert [mg/m ³]	tatsächlich gemessener Wert
Sp + Fs	7	0,15	
Sp + Bh	3	0,30	
Vd + Fs	9	0,16	
Vd + Bh	1	0,30 *	0,34 *

Tab. 3: Die rechnerisch ermittelten Erwartungswerte einzelner Faktorenkombinationen.

* Bei der Kombination „Vd + Bh“ (n=1) wurde ein Erwartungswert von 0,30 mg/m³ rechnerisch ermittelt. Tatsächlich gemessen wurde im konkreten Fall 0,34 mg/m³.

3.2 Alveolengängige Partikelfraktion (Fraktion A)

Es erfolgten ebenfalls 20 Einzelmessungen von Oxalsäure-Konzentration der Fraktion A in der Arbeitsplatzluft. Die Mittelwerte der einzelnen Untersuchungsgruppen und die Vertrauensbereiche der Mittelwerte bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Fraktion A				
Gruppe	Stichproben- größe n	Mittelwert [mg/m ³]	Vertrauensbereich [mg/m ³]	
			untere Grenze	obere Grenze
Sp	10	0,15	0,07	0,32
Vd	10	0,07	0,03	0,18
Fs	15	0,06	0,03	0,11
Bh	5	0,18	0,06	0,60
st	9	0,18	0,08	0,39
pb	11	0,06	0,02	0,16

Tab. 4: Mittelwerte der Fraktion A sowie die Vertrauensbereiche der Mittelwerte auf 5%-Signifikanzniveau. Unterschieden werden die Gruppen „Sprühverfahren“ (Sp), „Verdampfungsverfahren“ (Vd), „Freistand“ (Fs), „Bienenhaus“ (Bh), „stationäre Probennahme“ (st) und „personenbezogene Probennahme“ (pb).

3.2.1 Sprühverfahren vs. Verdampfungsverfahren

Der Mittelwert der Einzelmessungen in der Untersuchungsgruppe „Sprühverfahren“ (n=10) lag bei 0,15 mg/m³. In der Gruppe „Verdampfungsverfahren“ (n=10) lag er bei 0,07 mg/m³. Zwischen den beiden Verfahren bestand kein signifikanter Unterschied (Abb. 11).

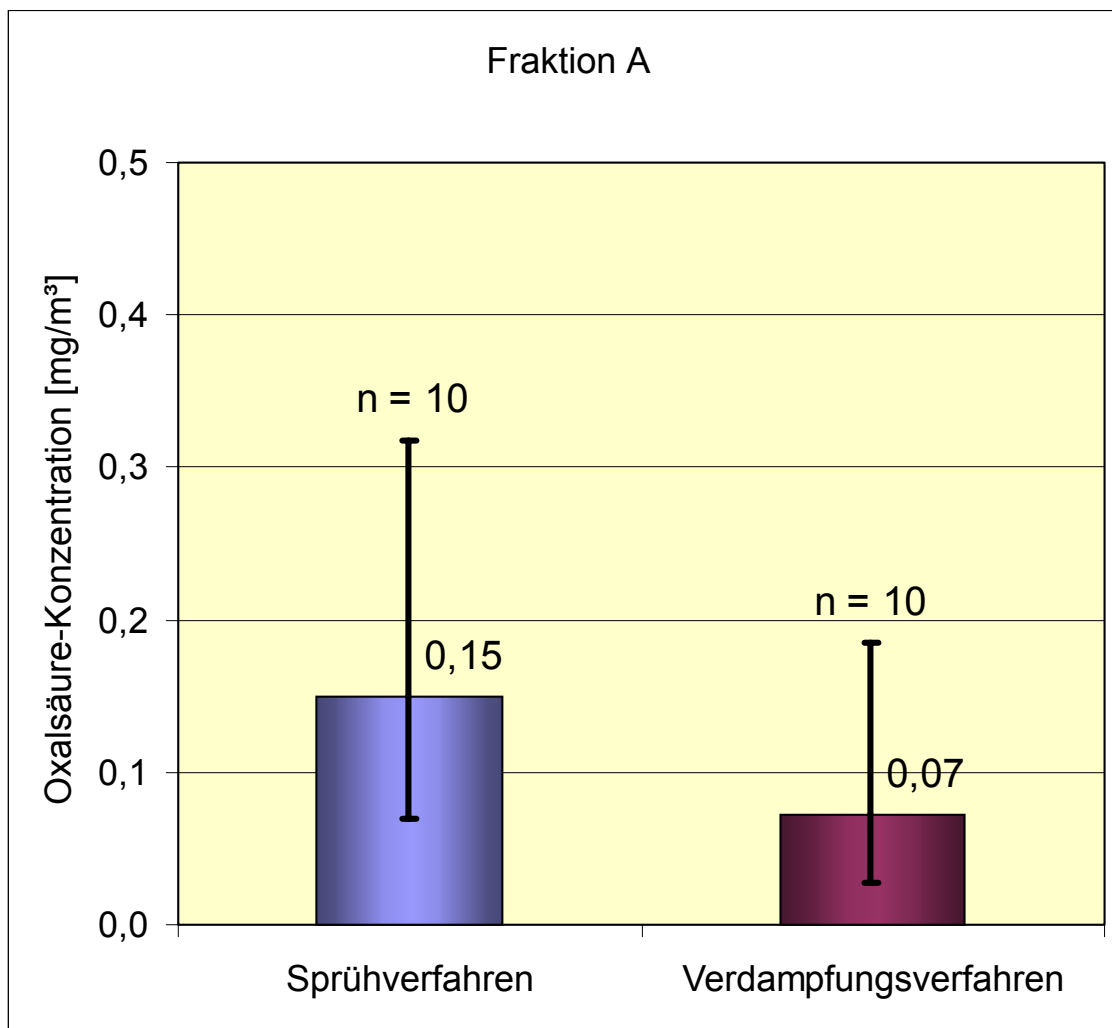


Abb. 11: Mittelwerte der Gruppen „Sprühverfahren“ und „Verdampfungsverfahren“ sowie deren Vertrauensbereiche (Irrtumswahrscheinlichkeit 5%) bzgl. der Fraktion A. Die Asymmetrie der Vertrauensbereiche resultiert daraus, daß die Daten zur Fraktion A vor den weiteren statistischen Berechnungen logarithmiert wurden, um eine Normalverteilung zu erreichen. (Es lag somit eine log-Normalverteilung vor.)

3.2.2 Freistand vs. Bienenhaus

In der Gruppe der Imker, die ausschließlich an Freiständen arbeiteten, lag der

Mittelwert der Einzelmessungen bei 0,06 mg/m³ (n=15). In der Gruppe der Imker, die einen Teil ihrer Bienenvölker in Innenräumen bearbeitete, lag er bei 0,18 mg/m³ (n=5). Aufgrund des weiten Vertrauensbereiches in der Gruppe „Bienenhaus“ (kleines n bei großer Streuung) bestand zwischen den beiden Gruppen kein signifikanter Unterschied (Abb. 12).

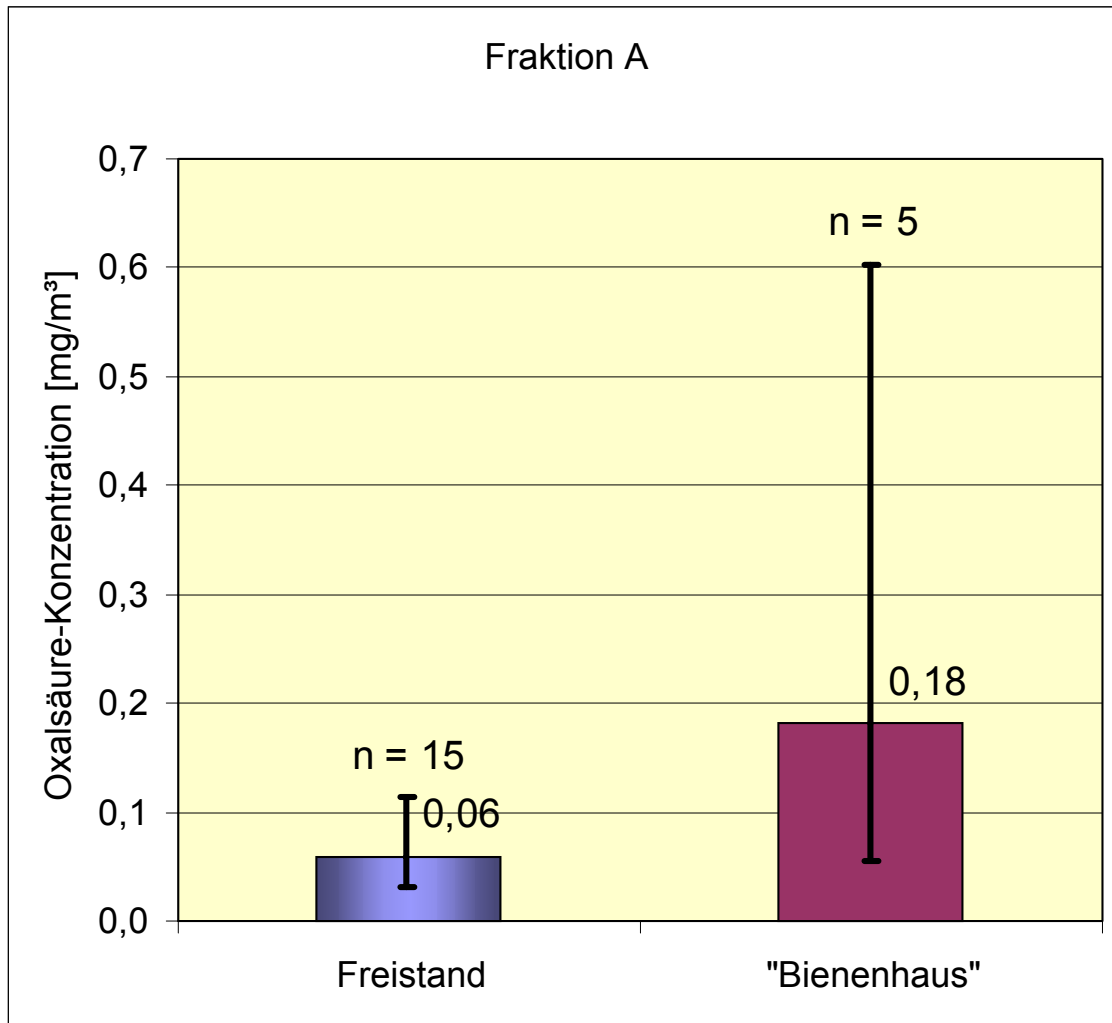


Abb. 12: Mittelwerte der Gruppen „Freistand“ und „Bienenhaus“ sowie deren Vertrauensbereiche (Irrtumswahrscheinlichkeit 5%) bzgl. der Fraktion A. Die enorme Breite des Vertrauensbereichs des Mittelwerts der Gruppe „Bienenhaus“ resultiert aus der relativ großen Streuung der Einzelmeßwerte bei gleichzeitig kleiner Stichprobengröße. Dieser Vertrauensbereich schließt an seiner unteren Grenze den Mittelwert der Gruppe „Freistand“ gerade noch mit

ein, so daß auf 95%-Signifikanzniveau nicht von einem Unterschied zwischen den beiden Gruppen ausgegangen werden kann. Zu beachten ist, daß in der Gruppe „Bienenhaus“ nicht tatsächlich alle Messungen in Innenräumen durchgeführt wurden, siehe Kap. 2.1.5 und 2.1.2.

3.2.3 Probennahmen am Bienenstock vs. Probennahmen am Imker

Der Mittelwert in der Untersuchungsgruppe „stationäre Probennahme“ (n=9) lag bei 0,18 mg/m³, in der Gruppe „personenbezogene Probennahme“ (n=11) bei 0,06 mg/m³. Zwischen den Probennahmen, die stationär am Bienenstock durchgeführt wurden, und den Probennahmen, die personenbezogen am Imker durchgeführt wurden, bestand ein signifikanter Unterschied (Irrtumswahrscheinlichkeit 5%): Die Oxalsäure-Konzentration der Luft ist am Aufenthaltsort des Imkers niedriger (Abb. 13).

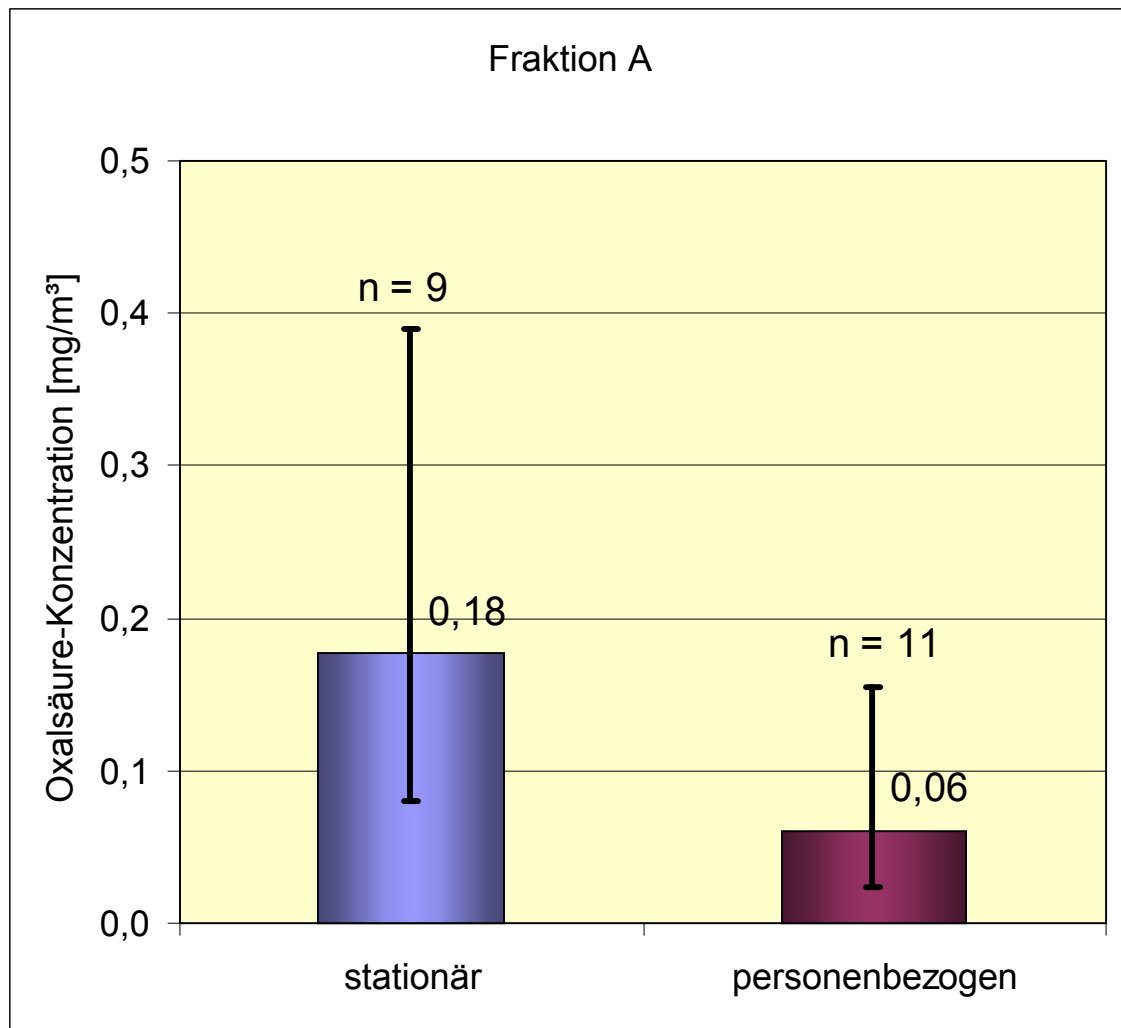


Abb. 13: Mittelwerte der Gruppen „stationäre Probennahme“ (stationär) und „personenbezogene Probennahme“ (personenbezogen) sowie deren Vertrauensbereiche (Irrtumswahrscheinlichkeit 5%) bzgl. der Fraktion A. Erläuterungen zu den Gruppeneinteilungen siehe Abschnitt 2.1.5.

3.2.4 Erwartungswerte der einzelnen Faktorenkombinationen

Aus dem statistischen Modell wurden Erwartungswerte einzelner Faktorenkombinationen rechnerisch ermittelt. Sie sind in Tabelle 5 aufgelistet. Ein Vertrauensbereich kann für diese Erwartungswerte nicht angegeben werden.

Fraktion A			
Faktoren- kombinationen	Stichprobengröße n	Erwartungswert [mg/m ³]	tatsächlich gemessener Wert
Sp + Fs + st	1	0,15 *	0,22 *
Sp + Fs + pb	5	0,05	
Sp + Bh + st	3	0,45	
Sp + Bh + pb	1	0,15 **	0,60 **
Vd + Fs + st	4	0,07	
Vd + Fs + pb	5	0,02	
Vd + Bh + st	1	0,22 ***	0,36 ***
Vd + Bh + pb	0	****	

Tab. 5: Die rechnerisch ermittelten Erwartungswerte einzelner Faktorenkombinationen.

* Bei der Kombination „Sp + Fs + st“ (n=1) wurde ein Erwartungswert von 0,15 mg/m³ rechnerisch ermittelt. Tatsächlich gemessen wurde im konkreten Fall 0,22 mg/m³.

** Bei der Kombination „Sp + Bh + pb“ (n=1) wurde ein Erwartungswert von 0,15 mg/m³ rechnerisch ermittelt. Tatsächlich gemessen wurde im konkreten Fall 0,60 mg/m³.

*** Bei der Kombination „Vd + Bh + st“ (n=1) wurde ein Erwartungswert von 0,22 mg/m³ rechnerisch ermittelt. Tatsächlich gemessen wurde im konkreten Fall 0,36 mg/m³.

**** Bei der Kombination „Vd + Bh + pb“ (n=0) ist die Angabe eines Erwartungswertes im Sinne einer Extrapolation aus dem statistischen Modell unzulässig.

4 Diskussion

4.1 Mögliche Schadenswirkungen der Oxalsäure

Im Falle der Oxalsäure muß unterschieden werden zwischen einer lokal-reizenden Wirkung und einer systemischen Wirkung. Eine lokal-reizende Wirkung kann auftreten beim Kontakt von Haut und Schleimhäuten mit Oxalsäure. Inwieweit eine lokal-reizende Wirkung auftritt, ist in erster Linie davon abhängig, ob die auf Haut oder Schleimhäute auftreffende Oxalsäure-Konzentration und Oxalsäure-Menge zumindest kurzzeitig die individuelle Toleranzschwelle überschreitet. Somit könnten allein Konzentrationsspitzen von Oxalsäure in der Arbeitsplatzluft die lokal-reizende Wirkung herbeiführen, ohne daß auf den gesamten Probennahmezeitraum gesehen hohe Oxalsäure-Konzentrationen gegeben sein müßten. Eine lokal-reizende Wirkung bei inhalativer Exposition mit Oxalsäure wäre für den Betroffenen sogleich spürbar, z.B. in Form von Augentränen, Hustenreiz oder unangenehm sauren Gerüchen. Bei der Durchführung der vorliegenden Untersuchung wurde von keinem der Imker oder der umstehenden Personen eine lokal-reizende Wirkung beklagt. Die Imker waren dabei mit Atemschutzmasken ausgestattet, während die umstehenden Personen ungeschützt waren, aber weiteren Abstand zur Emissionsquelle hielten. Die lokal-reizende Wirkung war allerdings nicht Gegenstand vorliegender Erhebung.

Eine systemische Schadenswirkung hingegen kann auftreten, wenn nennenswerte Mengen von Oxalsäure in den Organismus aufgenommen werden. Es handelt sich vorrangig um eine Schadenswirkung auf die Nieren. Die Aufnahme von Oxalsäure kann entweder über den Magen-Darm-Trakt, über die Lunge oder über Haut und Schleimhäute erfolgen. Der MAK-Wert für Oxalsäure der TRGS 900 schützt den Arbeitnehmer in erster Linie vor einer Gesundheitsschädigung durch eine systemische Wirkung. Eine lokal-reizende Wirkung wird unwahrscheinlicher, wenn neben dem Grenzwert bezogen auf die Schichtdauer auch der Grenzwert bezogen auf ein 15-minütiges Zeitintervall eingehalten ist

(vgl. Kap. 4.5). Eine lokal-reizende Wirkung verursacht durch noch kurzfristigere Expositionsspitzen kann jedoch auch dadurch nicht ganz ausgeschlossen werden.

4.2 Arbeitsbereichanalyse

Im Rahmen arbeitshygienischer Untersuchungen an gewerblichen Arbeitsplätzen geht gemäß der TRGS 402 die Arbeitsbereichanalyse den regelmäßigen Kontrollmessungen voraus. Sie dient der Beschaffung und Auswertung des Vorwissens zur Feststellung oder Herbeiführung der Einhaltung der Grenzwerte im Arbeitsbereich und der Bewertung der dermalen Exposition (BMA 1997b). Im vorliegenden Fall der Oxalsäure-Behandlung von Bienenvölkern gegen die Varroatose befindet sich der Arbeitsbereich des Imkers in unmittelbarer Nähe der Bienenkästen, meistens unter freiem Himmel, selten in oder vor Bienenhäusern. Die Exposition mit Oxalsäure erfolgt inhalativ mit dem beim Sprühen oder Verdampfen entstehenden Aerosol. Eine dermale Exposition erscheint möglich durch auf die Haut auftreffendes Oxalsäure-Aerosol, durch Hautkontakt mit beim Sprühverfahren am Zerstäuber heruntertropfender Oxalsäure-Lösung oder durch Hautkontakt mit Oxalsäure-Dihydrat-Pulver beim Befüllen des Varrox®-Verdampfers bzw. bei der Herstellung der Oxalsäure-Sprühlösung. Durch Verwendung von Oxalsäure in Tablettenform kann die Wahrscheinlichkeit einer dermalen Exposition beim Befüllen des Varrox®-Verdampfers verringert werden. Die inhalative Exposition unterliegt beim Verdampfungsverfahren periodischen Schwankungen: Im Moment der Verdampfung selbst und kurz danach ist sie am höchsten. Zu diesem Zeitpunkt können sichtbare Schwaden von Oxalsäure-Aerosol aus dem Bienenkasten nach außen dringen (Abb. 5). In den verfahrensbedingten Vorbereitungs- und Wartezeiten des Imkers ist die inhalative Exposition niedriger. Beim Sprühverfahren hingegen verläuft die inhalative Exposition gleichmäßiger, da einerseits der Arbeitsgang des Besprühens an sich länger dauert als der Verdampfungsprozeß und da andererseits keine längeren Wartezeiten für den Imker entstehen.

4.3 Einschränkungen der Gültigkeit des Grenzwertes

Die Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) des Ausschusses für Gefahrstoffe (AGS), bekanntgegeben vom Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (vormals Bundesministerium für Arbeit und Sozialordnung), geben den Standard der sicherheitstechnischen, arbeitsmedizinischen, hygienischen sowie arbeitswissenschaftlichen Anforderungen an Gefahrstoffe hinsichtlich Inverkehrbringen und Umgang wieder (BMA 1997b). Dieser Standard kommt insbesondere an gewerblichen Arbeitsplätzen zur Anwendung, um Arbeitnehmer vor gesundheitlichen Schädigungen durch Gefahrstoffe zu schützen. Die Imkerei in Deutschland wird aber fast ausschließlich von Nebenerwerbs- und Hobbyimkern betrieben. Das heißt, daß diese Imker nur einen Bruchteil ihres Arbeitslebens mit imkerlichen Tätigkeiten verbringen. Einerseits wird hierdurch ein möglicher Kontakt mit Gefahrstoffen im Rahmen dieser Tätigkeiten hinsichtlich der Expositionsdauer begrenzt. Andererseits wäre ein zusätzlicher Kontakt mit anderen Gefahrstoffen im Rahmen der hauptberuflichen Tätigkeit denkbar, was zu Wechselwirkungen führen könnte. Auch ist zu berücksichtigen, daß Nebenerwerbs- und Hobbyimker im Umgang mit Gefahrstoffen zumeist nicht unterwiesen sind. Somit könnten Gefahren von unsachgemäßer Anwendung ausgehen. Diese spezielle Situation einer nicht-gewerblichen Imkerei konnte bei der Beurteilung der Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung nicht berücksichtigt werden. Statt dessen wurden gewerbliche Bedingungen angenommen, d.h. sachgemäße Anwendung der Oxalsäure und keine Wechselwirkung mit anderen Gefahrstoffen außerhalb der Imkerei.

Eine weitere Besonderheit der untersuchten Oxalsäure-Behandlungen ist die Arbeit unter freiem Himmel. Moderne imkerliche Betriebsweisen bedingen solche Arbeitsplätze. Die früher verbreitete Aufstellung von Bienenvölkern in Bienenhäusern wird nur noch von einem geringen Prozentsatz der Imker in Deutschland praktiziert. Im Gegensatz dazu ist das Bienenhaus-Imkern in der Schweiz noch üblich. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurde entsprechend diesen Verhältnissen auch nur selten im Bienenhaus gearbeitet,

vielmehr überwiegend unter freiem Himmel (vgl. Kap. 2.1.2). Die in der TRGS 402 beschriebene Vorgehensweise zur Feststellung, ob Luftgrenzwerte für Gefahrstoffe am Arbeitsplatz eingehalten sind, hat sich bei ortsfesten, industrietypischen Arbeitsbereichen bewährt. Es wird in der TRGS 402 allerdings eingeschränkt, daß sich Außenarbeiten in der Regel einer Beurteilung nach dieser TRGS entziehen. Da im Freien Windrichtung und –stärke ständig wechseln, seien Expositionsmessungen nach dieser TRGS nur in wenigen Fällen sinnvoll. Weiter wird ausgeführt, daß Messungen in der Nähe der Emissionsquelle einen Hinweis über die Belastung im ungünstigsten Fall ergeben können (BMA 1997b). Diese Annahme des ungünstigsten Falls wurde in der vorliegenden Untersuchung zum Prinzip erhoben. Die Probensammelköpfe wurden bei den Messungen zur Fraktion E stets möglichst nahe an der Emissionsquelle platziert, auch wenn der Imker sich während der Arbeit zeitweise von ihr entfernen konnte (vgl. Kap. 2.2.2). Es ist somit anzunehmen, daß die tatsächliche Exposition des Imkers kleiner oder gleich der hier gemessenen Exposition unter Annahme des ungünstigsten Falls ist.

4.4 Mittelungsdauer

Die TRGS 402 definiert die Mittelungsdauer als die Zeitspanne, für die das verwendete Analyseverfahren einen Meßwert liefert. Sie entspreche in der Regel der Probennahmedauer. Zur Feststellung des Mittelwertes besonders geeignet sei die meßtechnische Mittelung über die gesamte Expositionsdauer während einer Schicht (BMA 1997b). Ausgehend von zwei unterschiedlichen Annahmen können nun folgende Überlegungen angestellt werden:

Angenommen die im Rahmen dieser Untersuchung von der Probennahme begleiteten Expositionsdauern entsprächen der gesamten Expositionsdauer während einer Schicht. Wie weiter oben dargestellt wurde die Arbeit an zehn bis 21 Bienenvölkern begleitet, was einer durchschnittlichen Expositionsdauer von 106 Minuten entsprach (vgl. Kap. 2.1.7). Tatsächlich entspräche dies einem typischen Arbeitspensum eines Nebenerwerbs- oder Hobbyimkers. Unter dieser

Annahme läge eine „verkürzte Exposition“ vor, da die Expositionsdauer verfahrensbedingt kürzer als die Schichtlänge wäre. Die Meßwerte dürften auf eine Schichtlänge von acht Stunden umgerechnet werden. Dies würde zu wesentlich niedrigeren Ergebnissen für die Oxalsäure-Konzentrationen in der Luft führen als im Rahmen dieser Untersuchung veröffentlicht, durchschnittlich nur etwa ein Viertel davon. Die zur Debatte stehenden Behandlungsverfahren könnten also als noch unbedenklicher eingestuft werden.

Angenommen aber die Probennahmen der vorliegenden Untersuchung deckten nur einen Bruchteil der gesamten Expositionsdauer während einer Schicht ab. Dies wäre der Fall, wenn der Imker mehr Oxalsäure-Behandlungen an einem Arbeitstag durchführen würde als die genannten zehn bis 21. Unter dieser Annahme wären die im Rahmen dieser Untersuchung veröffentlichten Ergebnisse korrekt angegeben, da auf die tatsächliche Probennahmedauer berechnet. Messungen mit einer Mittelungsdauer entsprechend der gesamten Schichtlänge würden ähnliche Ergebnisse liefern, da zwar die Anzahl der Oxalsäure-Behandlungen und damit die inhalative Exposition größer wäre, die entsprechend längere Probennahmedauer im Nenner der Berechnungen dies aber ausgleichen würde.

4.5 Expositionsspitzen

Zur Beurteilung inhalativer Expositionsspitzen fordert die TRGS 402 Messungen mit einer Mittelungsdauer von nur 15 Minuten. Für die meisten Gefahrstoffe ist in der TRGS 900 festgelegt, um welches Vielfache ein so ermittelter Kurzzeitwert den MAK-Wert überschreiten darf. Im Falle der Oxalsäure ist allerdings keine solche Festlegung getroffen. Im ungünstigsten Fall ist dieses Vielfache, der sogenannte Überschreitungsfaktor, gleich 1, d.h. die Konzentration des Gefahrstoffs soll zu keinem Zeitpunkt höher sein als die Grenzwert-Konzentration (MAK-Wert). Ein Überschreitungsfaktor gleich 1 ist insbesondere für lokal-reizende und geruchsintensive Stoffe vorgesehen, zu denen die Oxalsäure gerechnet werden kann. Genauer legt sich im Falle der Oxalsäure die US-

amerikanische Occupational Safety and Health Administration fest: Sie gibt einen Überschreitungsfaktor gleich 2 an (OSHA 1989). Somit wären Kurzzeitwerte bis $2,0 \text{ mg/m}^3$ Oxalsäure-Konzentration in der Luft an Arbeitsplätzen erlaubt. Angesichts der fehlenden Aussagen deutscher oder europäischer Gesetzgeber zum Überschreitungsfaktor der Oxalsäure erscheint ein Rückgriff auf diesen US-amerikanischen Standard legitim.

Es stellt sich also die Frage, ob bei den imkerlichen Oxalsäure-Behandlungen Expositionsspitzen auftreten, die eine Überschreitung dieses Kurzzeitwertes bedingen können. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung entsprach die Probennahmedauer stets der gesamten Arbeitsdauer, also der Zeit, die der Imker für die Behandlung von zehn bis 21 Bienenvölkern benötigte, durchschnittlich 106 Minuten (vgl. Kap. 2.1.7). Es wurden also keine Kurzzeitwerte ermittelt. Dennoch lassen sich einige Überlegungen anstellen: Die Arbeitsabläufe des jeweiligen Imkers an allen seinen Bienenvölkern waren weitgehend gleich. Daher kann vermutet werden, daß die inhalative Exposition des Imkers bei der Oxalsäure-Behandlung von Volk zu Volk ähnlich war. Bei einer durchschnittlichen Arbeitszeit pro Volk von neun Minuten beim Sprühverfahren und acht Minuten beim Verdampfungsverfahren wurden in einem beliebigen, 15-minütigen Zeitintervall mindestens eine, oft aber auch zwei Oxalsäure-Behandlungen durchgeführt. Folglich ist es unwahrscheinlich, daß es 15-Minuten-Zeiträume gab, in denen die inhalative Exposition um ein Vielfaches größer war als die über den gesamten Probennahmezeitraum gemittelte Exposition. In Zusammenschau mit den weiter unten diskutierten Ergebnissen zur Fraktion E sind somit Expositionsspitzen über $2,0 \text{ mg/m}^3$ bei den untersuchten Behandlungsverfahren sehr unwahrscheinlich.

Diese Annahme wird noch gestützt durch kontinuierliche, digitale Monitoring-Messungen der Fraktion A, die bei zweien der Imker zusätzlich durchgeführt wurden (ein Imker aus der Gruppe „Sprühverfahren“, einer aus der Gruppe „Verdampfungsverfahren“). Diese Messungen ermöglichten eine Beurteilung des zeitlichen Verlaufs der Belastung mit alveolengängigen Partikeln (Fraktion

A). Dabei konnte nicht zwischen Oxalsäure-Aerosolen und sonstigen Aerosolen differenziert werden. Es wurde also der „schlimmste Fall“ angenommen, daß die gesamte Exposition mit alveolengängigen Partikeln auf Oxalsäure zurückzuführen war. Wie die Abbildung 15 am beispielhaften Verlauf einer dieser Messungen zeigt, gab es während der Oxalsäure-Behandlung kein 15-minütiges Intervall, in dem die Exposition den halben MAK-Wert bzw. den viertel US-amerikanischen Kurzzeit-Grenzwert überschritt (wobei sich beide Grenzwerte allerdings auf die Fraktion E beziehen).

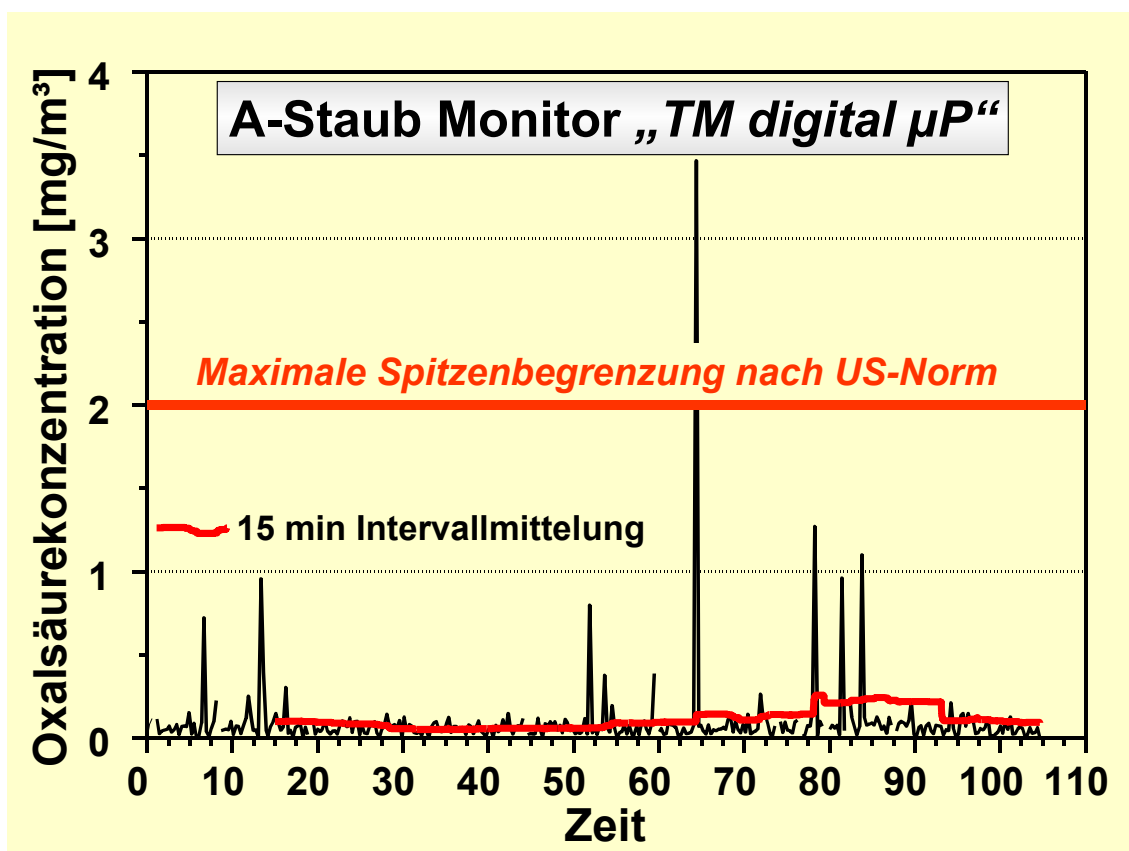


Abb. 15: Verlauf der Exposition mit alveolengängigen Partikeln während einer der untersuchten Oxalsäure-Behandlungen. Für die Beurteilung der Exposition in Bezug auf Kurzzeit-Luftgrenzwerte sind Mittelungen über Zeiträume von 15 Minuten maßgeblich. Im Diagramm sind die Mittelungen eines kontinuierlich über den Untersuchungszeitraum verschobenen 15-minütigen Zeitfensters grafisch dargestellt. Man beachte den großen Abstand dieser Kurve zum US-amerikanischen Kurzzeit-Luftgrenzwert von $2,0 \text{ mg/m}^3$.

4.6 Beurteilung der Ergebnisse Fraktion E

Sämtliche Messungen zur Fraktion E, sowohl in der Gruppe des Sprühverfahrens, als auch in der Gruppe des Verdampfungsverfahrens, unterschritten den Grenzwert der TRGS 900 von $1,0 \text{ mg/m}^3$ deutlich. Somit lautete der Befund bei sämtlichen Imkern: Einhaltung des Grenzwertes. Die Mittelwerte in beiden Gruppen unterschritten sowohl den Grenzwert, als auch den halben Grenzwert signifikant. Zwischen den beiden Gruppen bestand kein signifikanter Unterschied. Aus diesen Ergebnissen kann unter Bezugnahme auf die TRGS 900 geschlossen werden, daß bei der Anwendung beider Verfahren auch ohne spezielle Schutzmaßnahmen, wie z.B. das Tragen einer Atemschutzmaske, ein gesundheitlicher Schaden für den Anwender nicht zu erwarten ist, selbst wenn er ein ganzes Arbeitsleben hindurch bei täglich achtstündiger Exposition und einer durchschnittlichen Wochenarbeitszeit von 40 Stunden keine anderen Tätigkeiten als die Oxalsäure-Behandlung durchführen würde. Aus arbeitshygienischer Sicht kann aufgrund der vorliegenden Daten keines der beiden Behandlungsverfahren bevorzugt werden.

4.7 Kontrollmeßplan

Für gewerbliche Arbeitsplätze sieht die TRGS 402 im Anschluß an die Arbeitsbereichsanalyse regelmäßige Kontrollmessungen vor. Sie dienen der Kontrolle der Richtigkeit des Ergebnisses der Arbeitsbereichsanalyse und der Erkennung von Änderungen der Exposition. Der zeitliche Abstand zwischen den Kontrollmessungen ist durch das Ergebnis der letzten Messung wie folgt festgelegt: 64 Wochen, wenn das Meßergebnis nicht größer als ein Viertel des Grenzwertes ist. 32 Wochen, wenn das Meßergebnis größer als ein Viertel, aber nicht größer als die Hälfte des Grenzwertes ist. 16 Wochen, wenn das Ergebnis größer als die Hälfte des Grenzwertes, aber nicht größer als der Grenzwert ist (BMA 1997b). Wären die hier durchgeführten Messungen also im Rahmen von Arbeitsbereichsanalysen an gewerblichen Arbeitsplätzen durchgeführt worden, so müßten Kontrollmessungen nach 64 oder 32 Wochen durchgeführt werden,

je nach Meßergebnis beim einzelnen Imker. Würde man alle zehn Messungen pro Behandlungsverfahren als zu einer Arbeitsbereichsanalyse gehörig betrachten, so könnte von den Mittelwerten ausgegangen werden (0,22 mg/m³ beim Sprühverfahren, 0,23 mg/m³ beim Verdampfungsverfahren) und es wären Kontrollmessungen nach jeweils 64 Wochen fällig. Würden allerdings vorher die Betriebsbedingungen verändert, so daß die Exposition wesentlich beeinflusst wäre, so müßte vorzeitig eine erneute Arbeitsbereichsanalyse erfolgen.

4.8 Beurteilung der Ergebnisse Fraktion A

Die oben diskutierten Ergebnisse beziehen sich auf die Fraktion E, wie in der TRGS 900 zur Beurteilung der Oxalsäure verlangt. Dies ermöglicht einen direkten Vergleich der Meßwerte mit dem Luftgrenzwert der TRGS 900. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurde aber stets auch die Fraktion A parallel gemessen. Somit liegen Informationen darüber vor, wieviel Oxalsäure in so kleinen Partikelgrößen am Arbeitsplatz auftritt, daß sie bis in die Lungenbläschen des Imkers gelangen kann. Theoretisch sollte diese Fraktion eine Teilmenge der Fraktion E sein. Die Parallelmessungen wurden auch dafür genutzt, um einen weiteren Faktor zu analysieren: Eine Gruppe der Imker trug die Probensammelköpfe am Leib, was einen Vergleich zwischen der Oxalsäurekonzentration in der Luft am Bienenstock in unmittelbarer Nähe der Emissionsquelle einerseits und der Oxalsäurekonzentration in der Luft am Aufenthaltsort des Imkers andererseits ermöglichte.

Sämtliche Messungen der Fraktion A, sowohl in der Gruppe des Sprühverfahrens, als auch in der Gruppe des Verdampfungsverfahrens, lagen ebenfalls deutlich unterhalb von 1,0 mg/m³. Die Mittelwerte in beiden Gruppen lagen ebenfalls signifikant unterhalb von 0,5 mg/m³. Die Ergebnisse untermauerten also das in Kap. 4.6 zur Fraktion E gesagte. Ein direkter Vergleich der Ergebnisse mit dem Grenzwert der TRGS 900 und daraus abgeleitete Schlußfolgerungen sind allerdings nicht statthaft.

4.9 Einfluß des Luftwechsels im Arbeitsbereich

Es wurde angestrebt, möglichst typische und realitätsnahe imkerliche Arbeitsbedingungen zu untersuchen. Dies bedeutet in der modernen Imkerei zunehmend auch die Arbeit am Bienenstock im Freien oder lediglich geschützt durch einen offenen, überdachten Bienenstand. Dennoch ergab es sich, daß fünf der 20 teilnehmenden Imker teilweise in geschlossenen Bienenhäusern arbeiteten (Abb. 14). Bei der Aufteilung der obengenannten Messungen zur Fraktion E (Sprühverfahren und Verdampfungsverfahren zusammengekommen) in eine Gruppe, in der ausschließlich am Freistand oder offenen, überdachten Bienenstand gearbeitet wurde (Gruppe „Freistand“), und eine Gruppe, in der teilweise auch im geschlossenen Bienenhaus gearbeitet wurde (Gruppe „Bienenhaus“), wurde ein signifikanter Unterschied sichtbar: An offenen Arbeitsplätzen war die Oxalsäure-Konzentration in der Luft niedriger. Hier wurden nicht nur der Grenzwert der TRGS 900 und der halbe Grenzwert, sondern sogar der viertel Grenzwert signifikant unterschritten (Mittelwert $0,15 \text{ mg/m}^3$). Aber auch die Gruppe mit den Innenraumarbeitsplätzen unterschritt den Grenzwert und den halben Grenzwert signifikant (Mittelwert $0,30 \text{ mg/m}^3$). Es kann allerdings keine Aussage darüber getroffen werden, ob die Grenzwerte eingehalten werden, wenn der Imker ausschließlich in Innenräumen arbeiten würde. Die Ergebnisse zeigen an, daß es unter arbeitshygienischen Gesichtspunkten für den Imker von Vorteil ist, die Behandlungen mit Oxalsäure an gut durchlüfteten Arbeitsplätzen durchzuführen. Wären die vorliegenden Messungen im Rahmen einer Arbeitsbereichsanalyse in einem gewerblichen Arbeitsumfeld durchgeführt worden, und hätte die Arbeitsbereichsanalyse ergeben, daß sich der Arbeitsbereich ausschließlich unter freiem Himmel befindet, so würde der Befund lauten: dauerhaft sichere Einhaltung des Grenzwertes. Dies wäre damit begründet, daß festgestellt wurde, daß die Schichtmittelwerte langfristig nicht größer als ein Viertel des Luftgrenzwertes sind (BMA 1997b). Ein solcher Befund hätte durchaus praktische Relevanz, denn er würde bedeuten, daß keine Kontrollmessungen durchgeführt werden müßten, unveränderte Betriebsbedingungen vorausgesetzt. Einschränkend muß hier aber erwähnt werden, daß es sich beim Sprüh-

und beim Verdampfungsverfahren um unterschiedliche Betriebsweisen handelt, für die separate Arbeitsbereichsanalysen erstellt werden sollten. Das vorliegende Zahlenmaterial erlaubte aber keine Mittelwertbildung mit Angabe der Vertrauensbereiche für einzelne Faktorenkombinationen wie z.B. „Sprühverfahren“ und „Freistand“ (vgl. Kap. 4.11).

Auch die Messungen zur Fraktion A wurden in die Gruppen „Freistand“ und „Bienenhaus“ unterteilt (ebenfalls die Gruppen „Sprühverfahren“ und „Verdampfungsverfahren“ zusammengefasst). Allerdings konnte der bei Fraktion E sichtbare signifikante Unterschied nicht reproduziert werden. Dies lag möglicherweise an der mit $n=5$ sehr kleinen Gruppe „Bienenhaus“ und den großen Schwankungen der Meßergebnisse innerhalb dieser Gruppe. Bei der Einzelbetrachtung beider Gruppen kann allerdings folgendes gesagt werden: In der Gruppe „Freistand“ unterschritt der Mittelwert $0,25 \text{ mg/m}^3$ signifikant (Mittelwert $0,06 \text{ mg/m}^3$). In der Gruppe der Imker, die teilweise auch im Bienenhaus gearbeitet haben, unterschritt der Mittelwert lediglich $1,0 \text{ mg/m}^3$ signifikant (Mittelwert $0,18 \text{ mg/m}^3$).



Abb. 14: Bei der Arbeit im Bienenhaus ist die Durchlüftung oft mangelhaft.

4.10 Einfluß des Abstands zur Emissionsquelle

Die parallelen Messungen zur Fraktion A ermöglichten die Untersuchung einer weiteren Variable: den Abstand zur Emissionsquelle. Während bei den Messungen zur Fraktion E durchwegs der ungünstigste Fall angenommen wurde und der Probensammelkopf in unmittelbarer Nähe der Emissionsquelle platziert wurde, trug ein Teil der Imker den Probensammelkopf zur Fraktion A an seiner Kleidung befestigt mit sich (siehe Abschnitt 2.2.2). Die Ergebnisse fielen wie erwartet aus: Es bestand ein signifikanter Unterschied zwischen den Messungen, bei denen die Probensammelköpfe stationär am Bienenstock positioniert wurden (Gruppe „stationäre Probennahme“), und den Messungen, bei denen sie personenbezogen an der Kleidung des Imkers angebracht wurden (Gruppe „personenbezogene Probennahme“): Die Oxalsäure-Konzentration in der Luft am Aufenthaltsort des Imkers war niedriger. Somit geben die Ergebnisse einen Hinweis darauf, daß ein Imker seine gesundheitliche Gefährdung bei der Oxalsäure-Behandlung aktiv minimieren kann, indem er sich nach Möglichkeit zeitweise vom Entstehungsort der Oxalsäure-Aerosole entfernt. Dies ist insbesondere beim Verdampfungsverfahren möglich, da der Imker während des mehrminütigen Verdampfungsprozesses nicht aktiv eingreifen muß. In beiden Untersuchungsgruppen „stationäre Probennahme“ und „personenbezogene Probennahme“ unterschritten die Mittelwerte $0,5 \text{ mg/m}^3$ signifikant. In der Gruppe „personenbezogene Probennahme“ unterschritt der Mittelwert darüberhinaus $0,25 \text{ mg/m}^3$ signifikant (Mittelwert $0,06 \text{ mg/m}^3$).

4.11 Anmerkung zu den Erwartungswerten einzelner Faktorenkombinationen

In den Tabellen 3 und 5 werden Erwartungswerte zu verschiedenen Kombinationen der einzelnen Einflußfaktoren angegeben (z.B. „Sprühverfahren“ und „Freistand“ und „personenbezogene Probennahme“). Aufgrund teilweise sehr geringer Stichprobengrößen der einzelnen Kombinationen sollten allerdings

keine Schlußfolgerungen aus diesen Erwartungswerten gezogen werden. Ihre Angabe dient lediglich einer Orientierung. Sollten einzelne Gegenüberstellungen dennoch interessieren, müßte eine erneute Studie mit entsprechend höheren Fallzahlen Klarheit schaffen.

4.12 Dermale Exposition

Oxalsäure wird in der TRGS 900 als hautresorptiv eingestuft. Sie kann bei unmittelbarem Hautkontakt auch auf dem Weg durch die Haut (transdermal) in den Körper gelangen. Eine alleinige Einhaltung des Luftgrenzwertes ist also nicht ausreichend, um den Schutz vor einer gesundheitlichen Schädigung durch Oxalsäure zu gewährleisten. Gerne wird im Rahmen arbeitshygienischer und arbeitsmedizinischer Untersuchungen bezüglich hautresorptiver Gefahrstoffe ein Biomonitoring durchgeführt. D.h. Arbeitnehmer, die gegenüber diesen Gefahrstoffen exponiert sind, werden daraufhin untersucht, ob die Substanz im Körper nachweisbar ist, z.B. im Urin. Biologische Arbeitsplatztoleranzwerte (BAT-Werte) können zur Beurteilung solcher Meßergebnisse herangezogen werden. Die TRGS 903 legt allerdings für Oxalsäure keinen BAT-Wert fest (BMA 1994). Dies ist auch nicht verwunderlich, denn ein Biomonitoring von Oxalsäure wäre mit großen Problemen verbunden: Da Oxalsäure ohnehin täglich mit der Nahrung aufgenommen wird und außerdem ein natürliches Stoffwechsel-Endprodukt des Menschen ist, erscheint sie im Serum und Urin auch ohne eine berufliche Exposition. Dabei sind diese Oxalsäure-Spiegel erheblichen intra- und interindividuellen Schwankungen unterworfen (vgl. Kap. 1.4.3). Ein Anstieg des Oxalsäure-Gehalts z.B. im Urin nach einer inhalativen oder dermalen Exposition wäre also nur schwerlich von einer spontanen Schwankung zu unterscheiden. Dennoch wurden Proben zwecks Biomonitoring im Rahmen der vorliegenden Untersuchung gewonnen: Es wurden von jedem der 20 Imker 24-Stunden-Urine gesammelt und zwar am Tag der Oxalsäure-Behandlung, am Vortag und am darauffolgenden Tag. Im März und April 2002 wurden sämtliche an der Untersuchung teilnehmende Imker nochmals besucht und bei der ersten Durchsicht der Bienenvölker nach der Überwinterung

begleitet. Auch hierbei wurden in analoger Weise drei 24-Stunden-Urine pro Imker gesammelt. Dies soll die Frage klären, ob über den direkten Hautkontakt des Imkers mit den Holzrähmchen der vormals behandelten Bienenvölker eine nennenswerte Aufnahme von Oxalsäure stattfinden kann. Die Ergebnisse dieser Messungen zum Biomonitoring sind allerdings nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit und werden zu einem späteren Zeitpunkt an anderer Stelle veröffentlicht.

Nach dem vorliegenden Kenntnisstand muß davon ausgegangen werden, daß der Imker bei der Oxalsäure-Behandlung durch eine dermale Exposition gefährdet ist. Die TRGS 900 verlangt daher die Vermeidung von direktem Hautkontakt mit Oxalsäure, zusätzlich zur Einhaltung des Luftgrenzwertes (BMA 2000). Der Imker muß also Schutzmaßnahmen ergreifen, wie das Tragen von wasserundurchlässigen, säurebeständigen Handschuhen und entsprechender langärmeliger Bekleidung.

4.13 Form der Oxalsäure-Partikel

Größe und Gestalt luftgetragener Oxalsäure-Partikel beeinflussen selbstverständlich deren aerodynamische Eigenschaften. Beim Sprühverfahren sind andersartige Oxalsäure-Partikel zu erwarten als beim Verdampfungsverfahren (vgl. Kap. 1.4.5.2). Diesen unterschiedlichen aerodynamischen Eigenschaften wurde hier Rechnung getragen mittels Messung unterschiedlicher, klar definierter Luftfraktionen (Fraktionen E und A). Größe und Gestalt der Oxalsäure-Partikel sind allerdings unerheblich hinsichtlich einer möglichen Schadenswirkung am Ort des Auftreffens. Oxalsäure ist sehr gut wasserlöslich. Daher gehen Oxalsäure-Kristalle beim Zusammentreffen mit Wasser, z.B. auf Haut und Schleimhäuten oder in den Alveolen, sofort in einen gelösten Zustand über. Die Schadenswirkung und die Aufnahme von Oxalsäure ist somit unabhängig von Art, Gestalt und Größe der Oxalsäure-Partikel sondern lediglich abhängig von der Oxalsäure-Menge und -Konzentration am Ort des Auftreffens.

4.14 Bedeutung der Ergebnisse für die imkerliche Praxis

Mit dem Sprüh- und dem Verdampfungsverfahren der Oxalsäure stehen dem Imker Möglichkeiten zur Bekämpfung der Varroatose zur Verfügung, deren Wirksamkeit und Bienenverträglichkeit bereits gut dokumentiert wurden. Beide Verfahren sind allerdings bislang in Deutschland nicht zugelassen. Das häufig vorgebrachte Argument einer gesundheitlichen Gefährdung des Imkers bei den Oxalsäure-Behandlungen wird durch die vorliegende Untersuchung relativiert. Der in der TRGS 900 festgeschriebene Grenzwert für Oxalsäure (MAK-Wert) berücksichtigt das Gefährdungspotential der Oxalsäure bei inhalativer Exposition nach dem heutigen Wissensstand. Angesichts der vorliegenden Ergebnisse kann daher davon ausgegangen werden, daß bei der sachgemäßen Anwendung beider Verfahren keine gesundheitsgefährdende, systemische Wirkung der Oxalsäure auftritt. Dies gilt wohlgerne, auch ohne daß der Imker spezielle organisatorische oder arbeitshygienische Schutzmaßnahmen ergreifen muß, wie z.B. das Tragen einer Atemschutzmaske.

Anders sieht es bezüglich der lokal-reizenden Wirkung der Oxalsäure aus. Anhand der vorliegenden Daten können keine definitiven Aussagen über Expositionsspitzen bei Oxalsäure-Behandlungen getroffen werden (vgl. Kap. 4.5). Ein Imker sollte sich gegen eine mögliche lokal-reizende Wirkung schützen. Hierzu ist nun doch das Tragen einer Atemschutzmaske empfehlenswert. Eine Atemschutzmaske der Klasse „FFP2“ erscheint geeignet. Sie schützt gemäß der Europäischen Norm EN 149 (zuletzt geändert 2001) vor festen und flüssigen Partikeln gesundheitsschädlicher Gefahrstoffe bis zu einer Konzentration des zehnfachen MAK-Wertes. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, daß eine derart hohe Oxalsäure-Konzentration bei beiden Verfahren auch kurzfristig nie erreicht wird. Eine Atemschutzmaske der Klasse „FFP3“, wie sie während der Arbeiten im Rahmen der vorliegenden Untersuchung vom überwiegenden Teil der Imker verwendet wurde und wie sie vom Hersteller des Varrox®-Verdampfers empfohlen wird,

erscheint unnötig. Sie wäre lt. EN 149 bis zu einer Gefahrstoffkonzentration des 50-fachen MAK-Wertes geeignet. Über die Verwendung einer Atemschutzmaske hinaus sollte sich ein Imker durch das Tragen einer Schutzbrille vor dem direkten, frontalen Auftreffen von Oxalsäure-Partikeln auf die Augen schützen.

Ein weiteres, praxisrelevantes Problem ist die Vermeidung von direktem Hautkontakt mit Oxalsäure bei den imkerlichen Arbeiten. Hierzu ist das Tragen von wasserundurchlässigen, säurebeständigen Handschuhen und entsprechender langärmeliger Bekleidung empfehlenswert (vgl. Kap. 4.12).

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß eine gesundheitliche Gefährdung weder beim Sprüh- noch beim Verdampfungsverfahren zu erwarten ist, vorausgesetzt es werden Schutzmaßnahmen ergriffen, die eine lokal-reizende Wirkungen und direkten Hautkontakt vermeiden.

4.15 Schlußfolgerungen

Unter folgenden Voraussetzungen geht ein Imker bei der Anwendung des Sprüh- oder Verdampfungsverfahrens der Oxalsäure kein gesundheitliches Risiko ein:

1. Oxalsäure-Behandlungen im Freien
2. Verwendung einer Atemschutzmaske „FFP2“
3. Tragen einer Schutzbrille
4. Tragen von wasserundurchlässigen, säurebeständigen Handschuhen und entsprechender langärmeliger Bekleidung

Durch Ausweichen vor dem Oxalsäure-Aerosol (d.h. u.a. durch Beachtung der Windrichtung) und durch räumlichen Abstand zur Emissionsquelle kann ein Imker darüberhinaus seine Exposition gegenüber Oxalsäure aktiv minimieren. Zu anderen Anwendungsbedingungen, z.B. Oxalsäure-Behandlungen im Bienenhaus, kann anhand der vorliegenden Daten keine definitive Aussage getroffen werden.

4.16 Ausblick

In den zuständigen nationalen und europäischen Gremien wird derzeit diskutiert, ob das Sprüh- oder Verdampfungsverfahren der Oxalsäure zur Behandlung der Varroatose offiziell zugelassen werden soll. Für das europäische Imkerhandwerk wäre eine solche Zulassung ein bedeutender Fortschritt, denn die bisherigen Behandlungsmethoden sind zunehmend mit Problemen verbunden (vgl. Kap. 1.2). Die vorliegende Untersuchung beleuchtete erstmals Aspekte der Arbeitssicherheit bei beiden Verfahren systematisch. Ein Teil der Ergebnisse wurde der Öffentlichkeit bereits im Januar 2003 zugänglich gemacht (Gumpp et al. 2003). Es wäre wünschenswert, wenn die vorliegenden Ergebnisse bei den weiteren Zulassungsdiskussionen Berücksichtigung fänden oder zu weiterführenden Untersuchungen Anlaß gäben.

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Untersuchung befaßte sich mit der imkerlichen Praxis bei der Anwendung von Oxalsäure zur Varroatosebehandlung mittels Sprüh- und Verdampfungsverfahren. Ziel der Untersuchung war es, die gesundheitliche Gefährdung des Imkers beim Umgang mit Oxalsäure zu beurteilen. Hierzu wurden Messungen der Oxalsäure-Konzentration in der Luft im Arbeitsbereich des Imkers durchgeführt. Um eine direkte Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit dem Oxalsäure-Grenzwert der TRGS 900 (MAK-Wert) zu ermöglichen, wurde auf Standardmethoden zurückgegriffen. Sämtliche Meßergebnisse unterschritten den Grenzwert. Die Mittelwerte der jeweils zehn Einzelmessungen bei beiden Behandlungsverfahren unterschritten auch den halben Grenzwert signifikant. Bei der ausschließlichen Berücksichtigung der Oxalsäure-Behandlungen, die an gut durchlüfteten Örtlichkeiten durchgeführt wurden, unterschritt der Mittelwert der 15 Einzelmessungen beider Verfahren zusammen den viertel Grenzwert signifikant.

Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, daß unter den vorgefundenen Bedingungen aus arbeitshygienischer Sicht keine Vorbehalte gegen die Anwendung der beiden Verfahren bestehen. Darüberhinaus zeigt die Untersuchung, daß eine gute Durchlüftung des Arbeitsplatzes und räumlicher Abstand des Imkers zum Entstehungsort der Oxalsäure-Aerosole vorteilhaft sind.

6 Literaturverzeichnis

- Andermatt-Biocontrol AG (2001): Bedienungsanleitung zum Varrox-Verdampfer. Andermatt-Biocontrol AG, Grossdietwil, Schweiz.
- BIA, Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit (1993): DIN/EN 481: Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel. In: BIA-Arbeitsmappe: Messung von Gefahrstoffen. Erich Schmidt, Berlin, Bielefeld, München.
- BIA, Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit (1999): Vergleichsmessungen mit Personal Air Samplern zur Erfassung der einatembaren Partikelfraktion. In: BIA-Arbeitsmappe: Messung von Gefahrstoffen. 23. Lfg., Erich Schmidt, Berlin, Bielefeld, München.
- BIA, Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit (2001a): BIA-Report 4/2001: Grenzwerteliste 2000. Erich Schmidt, Berlin, Bielefeld, München.
- BIA, Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit (2001b): Geräte zur Probenahme der einatembaren Staubfraktion. In: BIA-Arbeitsmappe: Messung von Gefahrstoffen. 27. Lfg., Erich Schmidt, Berlin, Bielefeld, München.
- BIA, Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit (2002): GESTIS-Stoffdatenbank. <http://www.hvbg.de/d/bia/fac/zesp/zesp.htm>.
- BMA, Bundesministerium für Arbeit und Sozialordnung (1994): TRGS 903: Biologische Arbeitsplatztoleranzwerte. BArbBl. (6), 53-56, zuletzt geändert BArbBl. 11/1997.
- BMA, 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.
- BMA, Bundesministerium für Arbeit und Sozialordnung (1997b): TRGS 402: Ermittlung und Beurteilung der Konzentrationen gefährlicher Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen. BArbBl. (11), 27-33.
- BMA, Bundesministerium für Arbeit und Sozialordnung (1998): TRGS 500: Schutzmaßnahmen: Mindeststandards. BArbBl. (3), 57-59.

- BMA, Bundesministerium für Arbeit und Sozialordnung (2000): TRGS 900: Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz. BArbBl. (10), 34-63, zuletzt geändert BArbBl. 3/2002.
- Buddecke E. (1994): Kapitel 5: Aminosäuren. In: Buddecke E.: Grundriß der Biochemie. 9. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- Büchler R. (2000): Oxalsäure: Erfolg mit Nebenwirkungen; Aufträufelmethode beeinträchtigt Auswinterungsstärke. Allg. Dtsch. Imkerztg. 34 (11), 6-8.
- Büchler R. (2002): Auswirkungen einer Ameisensäurebehandlung auf die Volksentwicklung. Allg. Dtsch. Imkerztg. 36 (8), 6-8.
- Bundesregierung (1999): Gefahrstoffverordnung. BGBl. (1), 2233, zuletzt geändert BGBl. 1/2000.
- von Burg R. (1994): Toxicology update; Oxalic acid and sodium oxalate. J. Appl. Toxicol. 14 (3), 233-237.
- Ciba-Geigy AG (1977): Wissenschaftliche Tabellen Geigy: Teilband Körperflüssigkeiten. 8. Aufl., Ciba-Geigy AG, Basel.
- DFG, Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (2001): Mitteilung 37: MAK- und BAT-Werte-Liste 2001. Wiley-VCH, Weinheim.
- Europäische Kommission (1991): Richtlinie 91/322/EWG: Festsetzung von Richtgrenzwerten zur Durchführung der Richtlinie 80/1107/EWG des Rates über den Schutz der Arbeitnehmer vor der Gefährdung durch chemische, physikalische und biologische Arbeitsstoffe bei der Arbeit. ABl. (L 177), 22.
- Farre M.J., Xirgu, Salgado A. (1989): Fatal oxalic acid poisoning from sorrel soup. Lancet 2, 1524.
- Fassett D.W. (1973): Chapter 16: Oxalates. In: Fassett D.W.: Toxicants occurring naturally in foods. National Academy of Sciences, Washington D.C., USA.
- Gumpp T., Drysch K., Radjaipour M., Dartsch P.C. (2003): Anwendersicherheit bei Oxalsäure; Arbeitshygienische Untersuchungen zum Verdampfungs- und Sprühverfahren der Oxalsäure. Allg. Dtsch. Imkerztg. 37 (1), 9-12.

- Herrmann M., Fluri P. (2001): Krankheiten und Abwehrmechanismen. In: Lehn-
herr B., Duvoisin N.: Biologie der Honigbiene. In: Autorenkollektiv: Der
schweizerische Bienenwatter. 17. Aufl., Fachschriftenverlag VDRB,
Winikon, Schweiz.
- Hogler L., Herman R.H. (1973): Oxalate metabolism I, II, III, IV, V. Am. J. Clin.
Nutr. 26, 758, 882, 1006, 1073, 1242.
- Imdorf A., Charrière J.D., Bachofen B. (1995): Wann ist die Oxalsäure als Var-
roazid geeignet? Schweiz. Bienenztg. 118 (7), 389-391.
- Imdorf A., Charrière J.D., Maquelin C., Kilchenmann V., Bachofen B. (1996):
Alternative varroa control. Amer. Bee J. 3, 189-192.
- Imdorf A., Charrière J.D., Bachofen B. (1997): Efficiency checking of the Varroa
jacobsoni control methods by means of oxalic acid. Apisacta 32 (3), 89-91.
- Imdorf A., Charrière J.D., Kilchenmann V., Bachofen B., Bogdanov S., Fluri P.
(1998): Wie können die resistenten Varroamilben unter der Schadens-
schwelle gehalten werden? Schweiz. Bienenztg. 121 (5), 287-291.
- Katalyse e.V., Institut für angewandte Umweltforschung (1990): Chemie in Le-
bensmitteln. 45. Aufl., Zweitausendeins, Frankfurt.
- Khaskhali M.H., Bhanger 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.
- Klepsch A., Maul V., Koeniger N., Wachendörfer G. (1984): Einsatz von Milch-
säure im Sprühverfahren zur Bekämpfung der Varroatose. Die Biene
120, 199-202, 261-262.
- Knutti R. (1996): Oxalsäure, eine Gefahr für den Imker? Schweiz. Bienenztg.
119 (9), 508.
- Koeniger N., Klepsch A., Maul V. (1983): Zwischenbericht zum Einsatz von
Milchsäure zur Bekämpfung der Varroatose. Allg. Dtsch. Imkerztg. 17,
209-211
- Kraus B. (1991): Milchsäure als Varroatose-Therapeutikum. Die Biene 127 (8),
427-430.
- Lehnher M. (2000): Imkerbuch. 4. Aufl., Aristaios, Basel.

- Liebig G. (1996): Bericht der Landesanstalt für Bienenkunde der Universität Hohenheim. Allg. Dtsch. Imkerztg. 30 (3), VI-XVI.
- Liebig G. (1997): Alternative Varroabekämpfung. Bienenwelt 39 (11), 289-297.
- Liebig G. (1998): Gute Wirkung und wenig bienenverträglich; Zur Eignung des Aufträufelns von Oxalsäure für die Varroabehandlung. Dtsch. Bienenjournal 6 (6), 4-6.
- Liebig G. (2001): Träufeln, Sprühen oder Verdampfen? Dtsch. Bienenjournal 9 (10), 10-13.
- Mellifera e.V., Vereinigung für wesensgemäße Bienenhaltung (1994): Oxalsäure in der Varroabehandlung; Zusätzliche Informationen.
<http://www.mellifera.de/varotest.htm>.
- Mellifera e.V., Vereinigung für wesensgemäße Bienenhaltung (2002): Behandlung in brütenden Völkern nach der Honigernte 2001; Forschungsergebnisse zur Oxalsäure-Verdampfung. Selbstverlag, Rosenfeld.
- Mutinelli F., Baggio A., Capolongo F., Piro R., Biasion L. (1997): L'acido ossalico nella lotta alla varroasi. L'ape (4), 3-6.
- Nanetti A., Stradi G. (1997): Oxalsäure-Zuckerlösung zur Varroabekämpfung. Allg. Dtsch. Imkerztg. 31 (11), 9-11.
- OSHA, Occupational Safety and Health Administration (1989): Final rule on air contaminants project: Oxalic acid.
<http://www.cdc.gov/niosh/pel88/144-62.html>.
- OSHA, Occupational Safety and Health Administration (1993): Chemical sampling information: Oxalic acid.
http://www.osha-slc.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_259000.html.
- Petrides P.E. (1975): Kapitel 25: Nieren und Urin. In: Harper H.A., Löffler G., Petrides P.E., Weiss L.: Physiologische Chemie. 1. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Pohl F. (1995): Bienenkrankheiten. Dtsch. Landwirtschaftsverlag, Berlin.
- Prenan J.A., Boer P., Dorhout-Mees E.J. (1984): Absorption kinetics of oxalate from oxalate-rich food in man. Am. J. Clin. Nutr. 40, 1007-1010.
- Radetzki T. (1994): Oxalsäure, eine weitere organische Säure zur Varroabehandlung. Allg. Dtsch. Imkerztg. 28 (12), 11-15.

- Radetzki T., Bärmann M., Sicurella G. (2000): Neue Anwendungstechnik in der Testphase; Oxalsäure-Verdampfungsmethode ohne Einfluß auf Bienen-totenfall. Allg. Dtsch. Imkerztg. 34 (11), 9-11.
- Radetzki T., Bärmann M. (2001): Verdampfungsverfahren mit Oxalsäure; Feld-versuch mit 1509 Völkern. Allg. Dtsch. Imkerztg. 35 (9), 20-23.
- Radetzki T. (2001a): Oxalsäure-Verdampfung; Rückstände und Arbeitssicher-heit. Allg. Dtsch. Imkerztg. 35 (10), 24-25.
- Radetzki T. (2001b): Varroa-control by evaporation of oxalic acid in the hive.
<http://www.apis.admin.ch/english/host/hostwillk.htm>.
- Radetzki T., Bärmann M. (2002): Dampf tut gut; Zum Feldversuch mit Oxalsäu-re. Dtsch. Bienenjournal 10 (3), 19-22.
- Sachs L. (2002): Angewandte Statistik. 10. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Seeger R. (1992): Giftpflanzen, Pflanzengifte. In: Forth W., Henschler D., Rummel W., Starke K.: Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie. 6. Aufl., BI-Wissenschaftsverlag, Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich.
- Sittig M. (1979): Hazardous and toxic effects of industrial chemicals. Noyes Data Corporation, New Jersey, USA.
- Verschueren K. (1983): Handbook of environmental data on organic chemicals. Van Nostrand Reinhold, New York, USA.
- Wallner K. (1999): Varroacides and their residues in bee products. Apidologie 30, 235-248.
- Weiß K. (1990): Bienen-Pathologie. 2. Aufl., Ehrenwirth, München.

7 Danksagungen

Mein Dank gilt:

- Herrn Klaus Drysch, Institut für Arbeits- und Sozialmedizin der Universität Tübingen, für die kompetente Hilfe bei der Einarbeitung in arbeitsmedizinische Methoden, für die Hilfe bei der Beschaffung der Ausrüstung, für Anregungen und Hinweise bei der Textkorrektur und für die freundlichen Ermutigungen während des Projekts.
- Herrn Prof. Dr. rer. nat. Peter C. Dartsch, Dartsch Scientific GmbH in Horb a.N., für die Bereitschaft, das Thema der vorliegenden Arbeit als Doktorvater zu betreuen, für das anhaltende Interesse während des Projekts und für die Unterstützung bei der Publikation der Ergebnisse.
- Herrn Dr. rer. nat. Mahmoud Radjaipour, Institut für Arbeits- und Sozialmedizin der Universität Tübingen, für die Analyse der Proben im Labor.
- Frau Mechthilde Heilig, Institut für Arbeits- und Sozialmedizin der Universität Tübingen, für die praktische Durchführung der Labormessungen.
- Herrn Dr. Hans-Peter Dürr, Institut für Medizinische Biometrie der Universität Tübingen, für die Hilfe bei den statistischen Berechnungen.
- Herrn Thomas Radetzki, Mellifera e.V. Verein für wesensgemäße Bienenhaltung in Rosenfeld, für die Vermittlung der Kontakte zu Wissenschaftlern und Imkern und für die Hilfe bei der Einarbeitung in die imkerlichen Betriebsweisen.
- Nicht zuletzt den an der Studie teilnehmenden Imkern für ihre Mühen und für die freundliche Aufnahme.

8 Lebenslauf

- Thomas Josef Gumpp, geboren am 18.3.72 in Gemünden am Main
- 1982-1991 Egbert-Gymnasium und Internat St. Maurus der Benediktinerabtei Münsterschwarzach
- 1991-1997 Studium der Humanmedizin an der Universität Würzburg
- 3. Abschnitt der Ärztlichen Prüfung am 30.10.1997
- 2/1998-7/1998 Tätigkeit als Arzt im Praktikum an der Psychiatrischen Universitätsklinik Würzburg
- 8/1998-7/1999 Tätigkeit als Arzt im Praktikum in der Neurologischen Abteilung des Juliusspitals Würzburg
- seit 8/1999 Tätigkeit als Assistenzarzt an der Psychiatrischen Klinik des Bezirksklinikums Ansbach
- seit 7/2000 wohnhaft in Ansbach, verheiratet mit Iris Ney
- seit 2001 Hobbyimker
- seit 7/2003 Facharzt für Psychiatrie und Psychotherapie