

# Pilotstudie zum Humanbiomonitoring von organophosphorhaltigen Flamschutzmitteln bei Mitarbeitern einer Flugzeugwerft

B.K. Schindler, T. Weiß, H. C. Broding, J. Bünger, T. Brüning

Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung Institut der Ruhr-Universität Bochum (IPA)

## Fragestellung

Hydraulik- und Triebwerksöle werden bei Flugzeugen u.a. in Turbinen und im Hydrauliksystem der Landeklappen und Bremsen eingesetzt. Diese Öle enthalten Organophosphate, insbesondere Tributylphosphat (TBP  $\leq 80\%$ ) und Triphenylphosphat (TPP  $\leq 5\%$ ), aber auch Isomere des Trikresylphosphats (TCP  $< 1\%$ ) als Antiabrieb-, Schmier-, Antikorrosions- und Flamschutzmittel [1-7]. Bei „fume events“ können diese Öle in die Kabinenluft gelangen und werden in diesem Zusammenhang als besorgniserregende Komponenten mit möglicherweise negativen Auswirkungen auf die Gesundheit diskutiert. Deutlich höhere Expositionen sind beim direkten Umgang mit den Hydraulik- und Triebwerksölen zu erwarten. Während Wartungsarbeiten an Turbinen und dem Hydrauliksystem eines Flugzeugs kann das Wartungspersonal in Flugzeugwerften in direkten Kontakt mit den Triebwerks- und Hydraulikölen kommen, weshalb von einer Exposition gegenüber Organophosphaten auszugehen ist. Daneben kann der vermehrte Aufenthalt im Flugzeuginneren zu Wartungszwecken auch eine erhöhte Belastung durch weitere Organophosphate zur Folge haben.

Luftmessung in einer norwegischen Flugzeugwerft ergaben je nach Tätigkeit und verwendetem Öl im Median Konzentrationen von bis zu  $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$  TBP, bis zu  $0,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$  TPP und bis zu  $1,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  TCP, wobei o-TCP nicht nachgewiesen werden konnte [8]. Neben der inhalativen Aufnahme ist aufgrund der geringen Dampfdrücke und der insbesondere für Tributylphosphat bekannte guten Hautgängigkeit von einer dermalen Aufnahme auszugehen. Diese wird mit Luftmessungen unterschätzt und kann nur mit Hilfe des Humanbiomonitorings vollständig erfasst werden. In einer Pilotstudie sollte aufgezeigt werden, inwieweit es zu einer beruflichen Exposition gegenüber verschiedenen Organophosphaten kommen kann.

## Methoden

Im menschlichen Körper werden die Trialkyl-/arylphosphate zu den entsprechenden Dialkyl-/arylphosphaten metabolisiert und mit dem Urin ausgeschieden (Abb. 1). In einer Pilotstudie wurden Vor- und Nachschichturine von fünf Technikern einer Flugzeugwerft untersucht (Ethikvotum 4069-11, Bochum). Sieben Dialkyl- und Diarylphosphat-Metabolite (Abb. 2) der Trialkyl-/arylphosphate Tributylphosphat, Tris-(2-chlorisopropyl)phosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Triphenylphosphat sowie der o-, m- und p-Isomere des Trikresylphosphats wurden mittels GC-MS/MS quantifiziert. Die Probenvorbereitung erfolgte mittels Festphasenextraktion, Derivatisierung mit Pentafluorbenzylbromid und erneuter Festphasenextraktion, wie in früheren Arbeiten beschrieben [9,10].

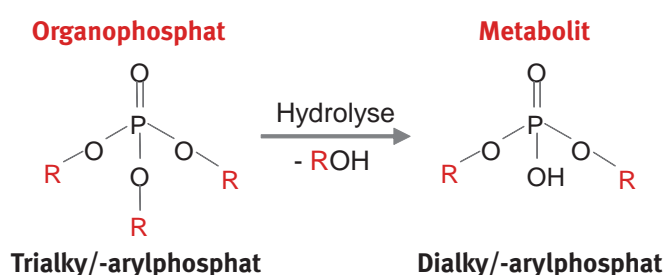


Abb. 1: Metabolismus der Trialkyl-/arylphosphate

## Ergebnisse

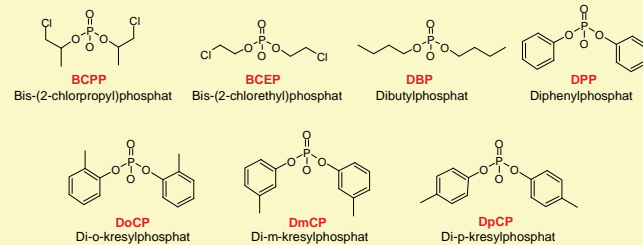


Abb. 2: Strukturen der analysierten Metabolite

Abbildung 3 zeigt beispielhaft eine Urinprobe eines Werftarbeiters nach Exposition gegen TBP und TPP mit Metabolitkonzentrationen von  $24,5 \mu\text{g}/\text{g}$  Krea DBP und  $4,9 \mu\text{g}/\text{g}$  Krea DPP. Gezeigt sind jeweils Quantifier und Qualifier des Analyten, sowie des zugehörigen deuteriummarkierten internen Standards. Bereits die Vorschichtwerte der Werftarbeiter für DBP lagen mit  $3,6 - 23,8 \mu\text{g}/\text{g}$  Krea (Median  $10,0 \mu\text{g}/\text{g}$  Krea) deutlich über den Belastungen der Allgemeinbevölkerung (Max  $1,0 \mu\text{g}/\text{g}$  Krea) und stiegen nach der Schicht auf  $7,0 - 34,6 \mu\text{g}/\text{g}$  Krea (Median  $16,2 \mu\text{g}/\text{g}$  Krea) an (Abb. 4 und 5).

Für DPP wurden bei den Werftarbeitern Konzentrationen von  $0,8 - 4,7 \mu\text{g}/\text{g}$  Krea (Median  $2,1 \mu\text{g}/\text{g}$  Krea) vor der Schicht und  $0,9 - 5,3 \mu\text{g}/\text{g}$  Krea (Median  $2,2 \mu\text{g}/\text{g}$  Krea) nach der Schicht gemessen. Damit liegen die Konzentrationen an DPP aller Arbeiter sowohl vor als auch nach der Schicht deutlich über dem Median von  $0,7 \mu\text{g}/\text{g}$  Krea in einem Allgemeinbevölkerungskollektiv (Abb. 4 und 5).

In keiner der untersuchten Proben konnten Dikresylphosphat-Metabolite oberhalb der Nachweisgrenze von  $0,5 \mu\text{g}/\text{l}$  nachgewiesen werden.

Die Gehalte der übrigen Flamschutzmittel-Metabolite lagen im Bereich der für die Allgemeinbevölkerung ermittelten Werte.

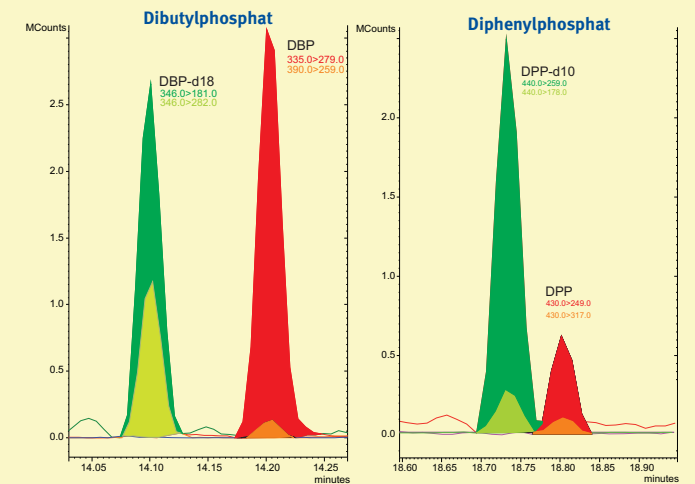


Abb. 3: Beispielchromatogramm einer Urinprobe eines Werftarbeiters ( $c(\text{DBP})=24,5 \mu\text{g}/\text{g}$  Krea,  $c(\text{DPP})=4,9 \mu\text{g}/\text{g}$  Krea)

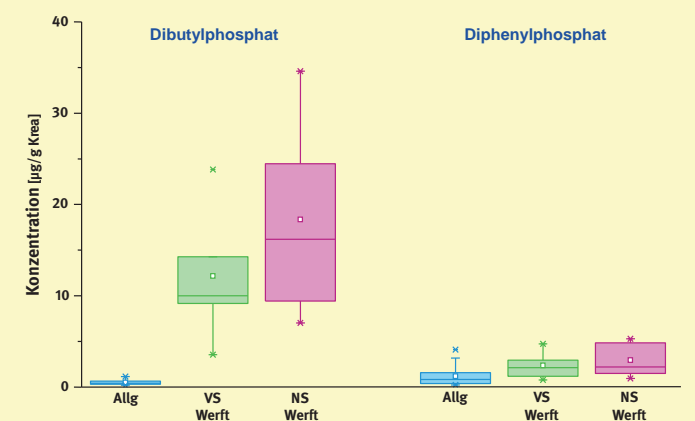


Abb. 4: Vergleich der Belastungen der Werftarbeiter (N=5) mit Personen der Allgemeinbevölkerung (Allg.: Personen der Allgemeinbevölkerung (N=25))

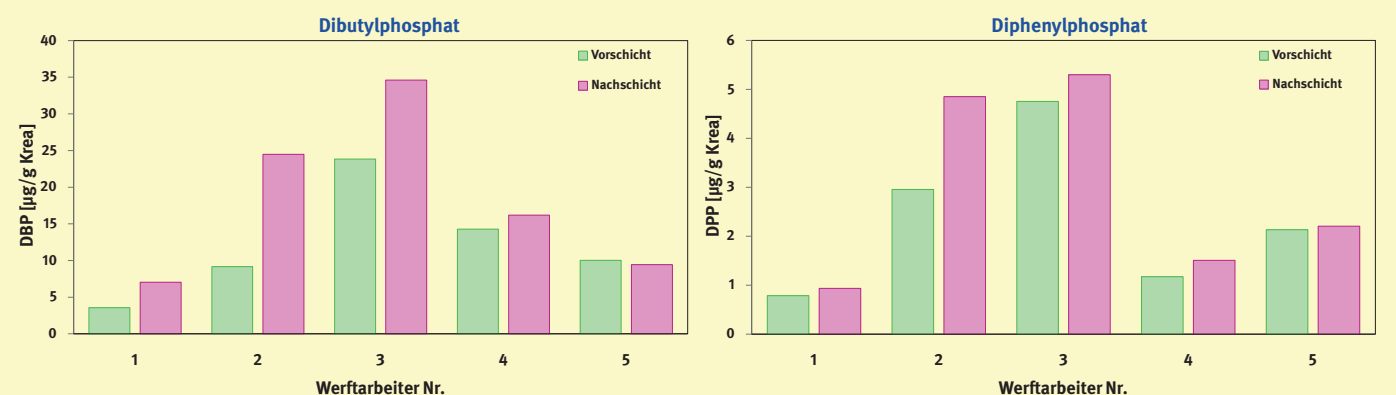


Abb. 5: Dibutyl- und Diphenylphosphat Vor- und Nachschichtwerte in  $\mu\text{g}/\text{g}$  Krea

## Literatur

- [1] IPCS, "TKP Trikresylphosphat EHC 110," 1990.
- [2] WHO, "(World health organisation);Tri-n-butyl phosphate," Genf, 1991.
- [3] OECD, "Sids Triphenylphosphate," 2002.
- [4] OECD, "Sids Tributylphosphate," 2001.
- [5] Exxon Mobil, Material Safety Data Sheet "Hyjet IV-A Plus", Revision 21. April 2009, 2009
- [6] Exxon Mobil, Material Safety Data Sheet "Hyjet V", Revision 21. April 2009, 2009
- [7] Skydrol, Material Safety Data Sheet "Skydrol PE5", Version 5.5, 2008
- [8] K. Solbu, H. L. Daae, S. Thorud, D. G. Ellingsen, E. Lundanes, and P. Molander, "Exposure to airborne organophosphates originating from hydraulic and turbine oils among aviation technicians and loaders.," Journal of environmental monitoring : JEM, vol. 12, no. 12, pp. 2259-68, Dec. 2010.
- [9] B. K. Schindler, K. Förster, and J. Angerer, "Quantification of two urinary metabolites of organophosphorus flame retardants by solid-phase extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry," Anal Bioanal Chem, p. -, 2009.
- [10] B. K. Schindler, K. Förster, and J. Angerer, "Determination of human urinary organophosphate flame retardant metabolites by solid-phase extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry," J. Chromatogr., B, vol. 877, no. 4, pp. 375-381, 2009.

## Schlussfolgerungen

Diese Pilotstudie zeigt, dass die untersuchten Mitarbeiter der Flugzeugwerft durch ihre berufliche Tätigkeit gegenüber Tributylphosphat und Triphenylphosphat, nicht aber gegenüber Trikresylphosphaten exponiert sind.

Die speziellen Tätigkeiten der Werftmitarbeiter sowie die erhöhten Vorschichtwerte deuten vor dem Hintergrund der bekannten Eliminationshalbwertszeiten und niedriger Dampfdrücke auf eine mit einer verzögerten Ausscheidung verbundene dermale Aufnahme von Tributyl- und Triphenylphosphat hin. Um weitere Aussagen über die Aufnahmewege zu treffen, ist eine breiter angelegte Untersuchung einer größeren Anzahl von Arbeitern notwendig.