

Pyrethroide in der Umwelt

Infoblatt

Synthetische Insektizide werden weltweit in grossen Mengen zur Bekämpfung von schädlichen Insekten eingesetzt. Fast alle Insektizide sind Nervengifte, jedoch gibt es verschiedene chemische Gruppen mit spezifischen Wirkmechanismen. Eine davon sind die Pyrethroide: Ihre Struktur ähnelt der des natürlichen Pyrethrum (siehe Abbildung), das von einer Pflanzenart (*Tanacetum cinerariaefolium*) zur Abwehr gegen Insektenfrass produziert wird. Synthetische Pyrethroide besitzen zusätzliche Strukturen, die sie stabiler und wirksamer machen.

Verwendung

Pyrethroide gehören zu den weltweit am meisten verwendeten Insektiziden, prominente Vertreter sind Bifenthrin, Cypermethrin, Esfenvalerate, λ -Cyhalothrin, Cyfluthrin und Permethrin. Die Substanzen werden in der Land- und Forstwirtschaft, in der Fischzucht, in Gärtnereien, im Gesundheitswesen (z.B. Bekämpfung von Stechmücken/Malaria), in Textilien, bei der Holzlagerung, im Gebäudeschutz (z.B. Bekämpfung von Termiten) und der Landschaftspflege, aber auch in Privatgärten eingesetzt [1, 2]. Ausserdem werden sie in der tiermedizinischen Versorgung und der Tierpflege angewendet (z.B. Hundeshampoo, Flohschutz), da sie für Säugetiere relativ wenig giftig sind.

In der Schweiz sind 19 Pyrethroide als Pflanzenschutzmittel und/oder Biozide zugelassen, einige davon auch als Tierarzneimittel. Als Pflanzenschutzmittel am meisten verwendet werden Cypermethrin, Bifenthrin, λ -Cyhalothrin und

Etofenprox (BLW, Verkaufsstatistik). Die Stoffe werden hierzulande vor allem im Rapsanbau, aber auch in Gemüse- und Beerenkulturen sowie in der Forstwirtschaft eingesetzt. Als Biozide werden Pyrethroide vor allem in Holzschutzmitteln und Insektiziden eingesetzt. Über die verwendeten Mengen wird keine Verkaufsstatistik geführt.

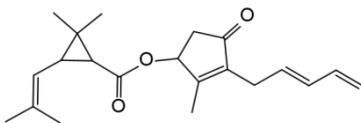
Eintrag in die Umwelt

Pyrethroide werden vor allem über Abdrift und Abschwemmung (Regen, Bewässerung) in Gewässer eingetragen. Auch geklärte kommunale Abwässer können eine wichtige Quelle der Insektizide sein [3, 4, 5]. Pyrethroide sind sehr hydrophob mit $\log(K_{OW})$ -Werten zwischen 4 und 7.54 (Tabelle 1) und binden daher schnell an organischen Kohlenstoff und an Partikel. Dies führt zu ihrer Anreicherung in Böden und Sedimenten, wo sie innerhalb von einigen Monaten abgebaut werden. In Gewässern sind sowohl gelöste als auch partikel-gebundene Pyrethroide bioverfügbar [5, 6].

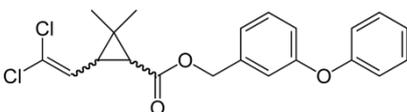
Wirkmechanismus

Wie das natürliche Pyrethrum sind Pyrethroide Kontaktgifte, die die Natriumkanäle in den Nervenmembranen irreversibel blockieren. Typ II-Pyrethroide blockieren weitere wichtige Ionenkanäle, z.B. Chlorid- und Kalziumkanäle, und stören dadurch das Nervensystem zusätzlich. Pyrethroide wirken in der Regel sehr schnell gegen fast alle Insektenarten. Sie sind zudem sehr giftig für Fische, Krebstiere, Amphibien und Reptilien: Durch die Blockierung der Ionenkanäle kommt es zu einer spastischen Lähmung der Tiere [1, 7].

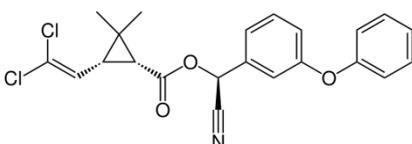
Natürliches Insektizid: Pyrethrum



Typ I-Pyrethroid: Permethrin



Typ II-Pyrethroid: Cypermethrin



Pyrethrum wird von der Dalmatinischen Insektenblume (*Tanacetum cinerariaefolium*) als Schutz gegen Insektenfrass gebildet. Synthetische Pyrethroide besitzen zusätzliche Strukturen, die sie stabiler und wirksamer machen. Man unterscheidet zwei Untergruppen von Pyrethroiden, die in ihrem Wirkmechanismus leicht unterschiedlich sind: Typ II hat in der Struktur eine alpha-cyano (CN)-Gruppe, Typ I hat diese nicht.

Neben diesem primären Wirkmechanismus haben Pyrethroide und ihre Abbauprodukte eine hormonaktive Wirkung, meist östrogen oder anti-androgener Art. Bei Säugtieren verringern sie die Produktion von Progesteron und Östradiol. Bei Kaninchen bindet Cypermethrin an den Testosteron-Rezeptor und schädigt so die männliche Sexualentwicklung und das Immunsystem. Fenvalerat hemmt ausserdem bei Mäusen die Funktion von Schilddrüsenhormonen. Bei Fischen führt die Aufnahme von Pyrethroiden zu einer Erhöhung von Östrogen, sowie von Vitellogenin und Choriogenin – beides Östrogen-abhängige Proteine, die für die Eireifung nötig sind [8].

Toxizität für Nichtzielorganismen

Pyrethroide sind für Wasserlebewesen sehr giftig. Die Konzentrationen, die im Laborversuch 50% der exponierten Individuen töten (LC50), liegen für Fische meist unter 1 µg/l und für Wirbellose (ausser Weichtiere, die relativ unempfindlich sind) unter 0.1 µg/l. Krebstiere und Insekten reagieren am empfindlichsten, wobei Bachflohkrebse zu den sensitivsten Tieren gehören - ihre akuten LC50 liegen für die meisten Pyrethroide bei wenigen Nanogramm pro Liter [9, 10].

Bei sehr geringer Dosis verändern diese Nervengifte vor allem die Mobilität und das Verhalten von Organismen. Sogar eine sehr kurze Exponierung beeinträchtigt bei Wassertieren die Schwimmfähigkeit (und erzeugt damit einen erhöhten Frassdruck) und bei Salmoniden auch das Riechvermögen. Solche subtilen Effekte können sich negativ auf die Vermehrung, das Wachstum und das Überleben dieser Tiere auswirken. Pyrethroide beeinträchtigen ausserdem das Immunsystem und erhöhen damit die Anfälligkeit für Krankheitserreger in Fischen [1, 11, 12]. Die kurzzeitige Exponierung (1-48 h) von Insektenlarven gegenüber 5-10 ng/l Esfenvalerat führte zu einer Verschiebung der Schlupfzeit der Insekten. Dies kann sich negativ auf gesamte Nahrungsketten auswirken, da nicht nur die Anzahl der Tiere sondern auch die zeitliche Koordination zwischen den einzelnen Arten wichtig ist.

Umweltkonzentrationen und -risiko

Die umfangreichste öffentlich zugängliche Datenbasis für Umweltkonzentrationen von Pyrethroiden liefert die Datenbank des California Department of Pesticide Regulation in Sacramento, Kalifornien (<http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/surfwtr/surfcont.htm>). Die in Kalifornien gemessenen Wasserkonzentrationen der 2011-2015 am meisten (kommerziell) angewandten Pyrethroide sind in Tabelle 2 zusammengefasst (aus [7]). Eine Passivsammler-Studie in 9 schweizerischen Fliessgewässern [13] konnte sechs Pyrethroide im Wasser nachweisen, allen voran Cypermethrin (in 24 von 40 Proben). Die Konzentrationen von Cypermethrin, Deltamethrin and λ-Cyhalothrin überschritten chronische Umweltqualitätskriterien. Cypermethrin befindet sich auf der Liste Prioritärer Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie der Europäischen Union [14].

Aus anderen Regionen und Ländern gibt es nur wenige Messdaten für Wasserproben, da Monitoringprogramme und genügend sensitive Analytikmethoden meist fehlen (siehe unten). Sedimentstudien machen jedoch deutlich, dass Pyrethroide weltweit in hohen Konzentrationen in Gewässer gelangen (zusammengefasst in [7]): In städtischen Oberflächengewässern der USA wurden ein oder mehrere Pyrethroide in 45% von 98 Sedimentproben nachgewiesen. Maximal gemessen wurden 11.2 µg/kg Bifenthrin, 9.3 µg/kg Permethrin, 3.0 µg/kg Cyhalothrin, 38.3 µg/kg Resmethrin und 8.9 µg/kg Cypermethrin. Cypermethrin war das am häufigsten detektierte Pyrethroid im Ebro Delta, Spanien, mit Maximalkonzentrationen im Wasser von 57.2 ng/l und im Sediment von 71.9 µg/kg. In Sedimenten von Ho Chi Minh City, Vietnam, wurden 3693 µg/kg Permethrin und 478 µg/kg Bifenthrin gemessen. In China wurden Esfenvalerat, Cypermethrin und Permethrin in 80 % und Deltamethrin, λ-Cyhalothrin, und Cyfluthrin in 45-60% von 44 Sedimentproben aus 4 Seen gefunden. Erhöhte Wasser- und Sedimentkonzentrationen von Cypermethrin und λ-Cyhalothrin wurden auch in Argentinien, Brasilien und Paraguay gemessen.

Die gemessenen Umweltkonzentrationen von Pyrethroiden liegen häufig über den regulatorisch erlaubten Umweltqualitätskriterien und damit im Risikobereich für Wasserlebewesen (Tabelle 2). Eine Analyse von Monitoringdaten der EU (2006-2015) zeigt, dass Pyrethroide, vor allem Deltamethrin, Bifenthrin and Esfenvalerat, ein hohes Risiko für ökotoxikologische Wirkungen haben [15]. Messdaten für 302 Pestizide aus Oberflächengewässern in Griechenland (2010-2012) zeigen, dass sechs Pyrethroide ein Langzeitrisiko für Wassertiere darstellen; vier davon wiesen Risikoquotienten von >1000 auf [16].

Analytische Herausforderungen

Obwohl Pyrethroide weltweit in grossen Mengen eingesetzt werden, gibt es nur begrenzte Informationen zu ihren Konzentrationen in Oberflächengewässern, vor allem in der Wasserphase [17]. Die grössten Hindernisse für die Messung zusätzlicher Daten sind (i) der Mangel an Routine-Monitoringprogrammen in vielen Ländern der Welt, (ii) der Mangel an hinreichend sensitiven analytischen Methoden, die routinemässig verwendet werden können, und (iii) die Herausforderung, bei der Probenahme die Spitzenkonzentrationen zu identifizieren, da Pyrethroide in der Regel nur in kurzfristigen Pulsen eingetragen werden. Da Pyrethroide extrem giftig sind, sind Monitoringdaten nicht nützlich, die mit unzureichend empfindlichen Analysemethoden (> 1 ng/l) generiert werden. Um so tiefe Bestimmungsgrenzen zu erreichen, kamen bisher vor allem für Pyrethroide optimierte Methoden zur Anwendung (z.B. Negative chemische Ionisierungsmassenspektroskopie [18]) oder Passivsammler [13]). Seit 2016 gibt es in der Schweiz eine „Pyrethroid Task Force“ der Kantone, die geeignete analytische Methoden erarbeitet.

Literatur

- [1] Palmquist, K., Salatas, J., Fairbrother, A. (2012). Pyrethroid Insecticides: Use, Environmental Fate, and Ecotoxicology In, *Insecticides - Advances in Integrated Pest Management*. Edited by Dr. Farzana Perveen, ISBN 978-953-307-780-2, 708 pages, Publisher InTech, Rijeka, Croatia; <https://www.intechopen.com/books>
- [2] Langford, K.H., Øxnevad, S., Schøyen, M., Thomas, K.V. (2014). Do Antiparasitic Medicines Used in Aquaculture Pose a Risk to the Norwegian Aquatic Environment? *Environ. Sci. Technol.* **48**, 7774–7780.
- [3] Jorgenson, B.C., Wissel-Tyson, C., Young T.M. (2012). Factors contributing to the off-target transport of pyrethroid insecticides from urban surfaces. *J Agric Food Chem* **60(30)**, 7333–7340.
- [4] Markle, J. C., van Buuren, B. H., Moran, K., Barefoot, A. C. (2014). Pyrethroid Pesticides in Municipal Wastewater: A Baseline Survey of Publicly Owned Treatment Works Facilities in California in 2013. In *Describing the Behavior and Effects of Pesticides in Urban and Agricultural Settings*, Jones, R. L.; Shamim, M.; Jackson, S. H., Eds. **1168**, 177-194.
- [5] Parry, E., Lesmeister, S., Teh, S., Young, T. M. (2015). Characteristics of suspended solids affect bifenthrin toxicity to the calanoid copepods *Eurytemora affinis* and *Pseudodiaptomus forbesi*. *Environ Toxicol Chem* **34 (10)**, 2302-2309.
- [6] Knauer K., Homazava N., Junghans M., Werner I. (2017). The influence of particles on bioavailability and toxicity of pesticides in surface water. *Integrated Environmental Assessment and Management*. DOI 10.1002/ieam.1867
- [7] Werner I., Young T. (2017). Pyrethroid insecticides – exposure and impacts in the aquatic environment. *Encyclopedia of the Anthropocene*, Reference Module: Earth Systems and Environmental Sciences. Elsevier Publishers. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.09992-9>
- [8] Brander S.M., Gabler M.K., Fowler N.L., Connon R.E., Schlenk D. (2016). Pyrethroid pesticides as endocrine disruptors: molecular mechanisms in vertebrates with a focus on fishes. *Environ. Sci. Technol.* **50(17)**, 8977-8992.
- [9] Rico, A., van den Brink, P. (2015). Evaluating aquatic invertebrate vulnerability to insecticides based on intrinsic sensitivity, biological traits and toxic mode of action. *Environ Toxicol Chem.* **34(8)**, 1907–1917.
- [10] Deanovic, L.A., Markiewicz, D., Stillway, M., Fong, S., Werner, I. (2013). Comparing the effectiveness of chronic water column tests with *Hyalella azteca* (Order: Amphipoda) and *Ceriodaphnia dubia* (Order: Cladocera) in detecting toxicity of current-use insecticides. *Environmental Toxicology and Chemistry* **32(3)**, 707–712.
- [11] Werner, I., Moran, K. (2008). Effects of pyrethroid insecticides on aquatic organisms. *Synthetic Pyrethroids, Occurrence and Behavior in Aquatic Environments*, eds. Gan J, Spurlock F, Hendley P, Weston D (American Chemical Society, Washington, DC), pp 310-334.
- [12] Rasmussen, J.J., Norum, U., Jerris, M.R., Wiberg-Larsen, P., Kristensen, E. A., Friberg, N. (2013). Pesticide impacts on predator–prey interactions across two levels of organisation. *Aquatic Toxicology* **140– 141**, 340– 345.
- [13] Moschet, C.; Vermeirssen, E. L. M., Seiz, R., Pfefferli, H., Hollender, J. (2014). Picogram per liter detections of pyrethroids and organophosphates in surface waters using passive sampling. *Water Research* **66**, 411-422.
- [14] EC Directive 2013/39/EU, 2013. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013. Amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as Regards Priority Substances in the Field of Water Policy Text with EEA Relevance.
- [14] Lettieri, T., Chirico, N., Carvalho, R.N., Napierska, D., Loos, R., Sanseverino, I., Marinov, D., Ceriani, L., Umlauf G. (2016). Modelling-based strategy for the Prioritisation Exercise under the Water Framework Directive. European Commission, Directorate General Joint Research Centre , Institute for Environment and Sustainability. Report.
- [15] Tsaboula, A., Papadakis, E.-N., Vryzas, Z., Kotopoulou, A., Kintzikoglou, K., Papadopoulou-Mourkidou, E. (2016). Environmental and human risk hierarchy of pesticides: A prioritization method, based on monitoring, hazard assessment and environmental fate. *Environment International* **91**,78–93
- [16] Stehle, S., Schulz, R. (2015). Agricultural insecticides threaten surface waters at the global scale. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **112 (18)**, 5750-5755.
- [17] Parry, E., Young, T.M. (2013). Distribution of pyrethroid insecticides in secondary wastewater effluent. *Environ Toxicol Chem* **32(12)**, 2686-2694.
- [18] Laskowski, D.A. (2002). Physical and chemical properties of pyrethroids. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **174**, 49-170.
- [19] Beck, B., Mangold, S., Comte, R., Doppler, T., Spycher, S., Singer, H. (2017) NAWA SPEZ 2015 – Pestizid-Screening in kleinen Fliessgewässern in der Schweiz: Teilprojekt Pyrethroide, Eschelisbach, Thurgau. Analysebericht an Kanton Thurgau, Amt für Umwelt, Sektion Gewässerschutz.

Ansprechperson

Dr. Inge Werner, Telefon +41 58 765 5121, inge.werner@oekotoxzentrum.ch

Inge Werner, November 2017

Tabelle 1. Physikalisch-chemische Eigenschaften ausgewählter Pyrethroide

Substanz	Log Kow ^{1,2}	Koc ²	Zulassung CH ³	Löslichkeit im Wasser (mg/L) ¹	Dampfdruck (mm Hg bei 25°C) ¹	Henry-Konstante (atm·m ³ /mol bei 25°C) ¹	Halbwertszeit im Boden - aerob (Tage) ²	Halbwertszeit im Boden - anaerob (Tage) ²	Halbwertszeit Hydrolyse (Tage) ²
Bifenthrin	6, 6.4	237000	P,B	0.1	1.8x10 ⁻⁴	<1.0x10 ⁻³	96.3	425	>30
Cyfluthrin	5.94, 5.97	124000	P, B	0.002	2.03x10 ⁻⁹	9.5x10 ⁻⁷	11.5	33.6	1.84-183
λ-Cyhalothrin	6.9, 7.0	326000	P,B	0.003	1.5x10 ⁻⁹	1.8x10 ⁻⁷	42.6		8.66->30
Cypermethrin	6.6, 6.54	310000	P,B	0.004	3.07x10 ⁻⁹	4.2x10 ⁻⁷	27.6	55	1.9-619
Deltamethrin	6.2, 4.53		P,B,T	<0.002	1.5x10 ⁻⁸	1.2x10 ⁻⁴			
Esfenvalerate	4.0, 5.62	251700	B	0.0002	1.5x10 ⁻⁹	4.1x10 ⁻⁷	38.6	90.4	>30
Fenpropathrin	6.0, 6.0			0.014	5.5x10 ⁻⁶	1.8x10 ⁻⁴			
Permethrin	6.5, 6.1	227000	B,T		2.2x10 ⁻⁸	1.9x10 ⁻⁶	39.5	197	>30-242
Phenothrin	7.54		B	2.0	1.4x10 ⁻⁷	1.4x10 ⁻⁶			
	¹ Quelle: USDHHS, 2003 ² Quelle: [18] ³ Zulassung: P = nach Pflanzenschutzmittelverordnung, B = nach Biozidproduktverordnung, T = durch Swissmedic								

Tabelle 2. Gemessene Wasserkonzentrationen, Nachweisgrenzen und ausgewählte Wasserqualitätskriterien für Pyrethroide.
Alle Konzentrationsangaben in Nanogramm pro Liter.

Substanz	Wasserkonzentrationen Schweiz (NAWA SPEZ 2015/2012) (Max. Konz.) ^a	Wasserkonzentrationen - California Surface Water Monitoring ^b	Median der Bestimmungsgrenzen, Kalifornien/EU	Chronisches Umweltqualitätskriterium	Akutes Umweltqualitätskriterium
Bifenthrin	<LOQ (n= 46 ; LOQ=0.001/0.006)	ND/9.1/21/59 (n=846)	2.0	0.6 ^{CA} 0.095 ^{EUB}	4 ^{CA}
Cyfluthrin	NA	ND/ND/2.2/12 (n=948)	5.0	0.2 ^{CA} 0.2 ^{NL}	0.8 ^{CA}
λ-Cyhalothrin	0.5 (n=46, LOQ=0.001/0.3)	ND/ND/ND/4.4 (n=903)	2.0	0.5 ^{CA} 0.02 ^{NL} 0.2 ^{EUB}	1 ^{CA} 0.47 ^{NL}
Cypermethrin	0.45 (n=46, LOQ=0.001/0.02)	ND/ND/ND/3.3 (n=899)	5.0	0.3 ^{CA} 0.08 ^{EU}	1 ^{CA} 0.6 ^{EU}
Deltamethrin	2 (n=46, LOQ=0.001)	ND/ND/ND/5.5 (n=573)	5.0	0.003 ^{NL} 0.7 ^{EUB}	0.3 ^{NL}
Esfenvalerate	<LOQ (n= 46; LOQ=0.006/ 0.1)	ND/ND/ND/8.4 (n=760)	5.0	0.3 ^{CA} 0.1 ^{NL}	2 ^{CA} 0.85 ^{NL}
Fenpropathrin	0.11 (n=6, LOQ=0.122)	ND/ND/ND/ND (n=755)	3.0	-	-
Permethrin	0.8 (n=46, LOQ=0.006/0.06)	ND/ND/2.2/22 (n=1177)	5.0	2 ^{CA} 1 ^{UK} 0.47 ^{EUB}	10 ^{CA} 10 ^{UK}
Phenothrin	<LOQ (n= 46; LOQ=0.001/0.4)	ND/ND/ND/ND (n=89)	5.1	-	-

^a Daten aus Passivsammlerstudien [13, 19]. LOQ= Limit of quantification (LOQ 2015/ LOQ2012), n=Anzahl Proben

^b Monitoring Daten als Median/75th Percentile/85th Percentile/95th Percentile. n=Anzahl der Proben, ND=nicht detektiert

^{CA} Kalifornien, USA; ^{EUB} European Union Biocide Regulation; ^{UK} Grossbritannien, ^{NL} Niederlande, ^{EU} Europäische Union