

2-Naphthylamin als Verunreinigung in alten Schmierfetten

Mögliche dermale Belastung im Sinne der Berufskrankheit 1301?

Herrn Prof. Dr. Helmut Blome zum Anlass seines 65. Geburtstags gewidmet

N. Lichtenstein, M. Bernards, K. Quellmalz, G. Dettbarn, U. Pucknat, A. Tigler, A. Seidel

Zusammenfassung Öle und Schmierfette können, insbesondere bei höheren Temperaturen und in Gegenwart von Luftsauerstoff, altern. Daher setzt man ihnen Antioxidantien zu. In der Vergangenheit wurden hierzu u. a. auch N-Phenyl-1-naphthylamin oder N-Phenyl-2-naphthylamin verwendet, was durch verschiedene Rezepturen aus der damaligen DDR belegt werden kann. N-Phenyl-2-naphthylamin war herstellungsbedingt mit 2-Naphthylamin in der Größenordnung von 1 000 mg/kg (1960) bis 3 mg/kg (ab 1980) verunreinigt. Da 2-Naphthylamin ein Humankarzinogen ist und Schmierfette im Handwerk und in der Industrie weit verbreitet sind und waren, wird bei Blasenkrebskrankungen häufig eine berufliche Ursache vermutet. Seitens der Hersteller oder aus der Literatur liegen bisher keine Informationen über 2-Naphthylamingehalte in Schmierfetten vor. Daher haben Mitarbeiter des Messtechnischen Dienstes der Berufsgenossenschaft Holz und Metall und anderer Unfallversicherungsträger bei Besuchen in Betrieben Proben älterer Schmierfette gesammelt. Diese wurden in einem vom Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) durchgeführten Untersuchungsprogramm auf ihren Gehalt an N-Phenyl-2-naphthylamin und 2-Naphthylamin analysiert.

1 Einleitung

In Ölen und Schmierfetten können, insbesondere bei höheren Temperaturen und in Gegenwart von Luftsauerstoff, Veränderungen eintreten, die zu einer Alterung des Schmiermittels und damit zu einer Funktionsbeeinträchtigung führen. Dieser auch Autoxidation genannte Prozess wird durch Metallionen katalysiert. Um ihn zu verhindern, setzt man Schmierstoffen Antioxidantien als Additive zu. Zu den primären Antioxidantien (Radikalfänger) gehören die Stoffgruppen der sterisch gehinderten Phenole und der

Dr. rer. nat. Norbert Lichtenstein,
Dipl.-Ing. Klaus Quellmalz, Monika Bernards,
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen
Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.
Dr. rer. nat. Uwe Pucknat, Dipl.-Ing. Adolf Tigler,
Berufsgenossenschaft Holz und Metall, Mainz.
Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Albrecht Seidel,
Chem.-Ing. Gerhard Dettbarn,
Biochemisches Institut für Umweltcarcinogene,
Prof. Dr. Gernot Grimmer-Stiftung, Großhansdorf.

2-Naphthylamine as an impurity in old lubricating greases – possible dermal exposure with respect to occupational disease 1301?

Abstract Lubricating oils and greases tend to age, particularly at elevated temperatures and in the presence of atmospheric oxygen. Antioxidants are therefore added to them. Among other substances, N-phenyl-1-naphthylamine and N-phenyl-2-naphthylamine used to be employed for this purpose, as is documented by various formulations used in former East Germany. Due to the production process, N-phenyl-2-naphthylamine was contaminated with 2-naphthylamine on the scale of 1,000 mg/kg (1960) to 3 mg/kg (from 1980). Since 2-naphthylamine is a human carcinogen and lubricating greases were and still are widespread in craft firms and industry, an occupational cause is often suspected in cases of cancer of the bladder. So far, no information on 2-naphthylamine in lubricating greases has been available from manufacturers or in the literature. Employees of the measuring service of the social accident insurance institution for the wood- and metalworking industries and other social accident insurance institutions have therefore collected samples of older lubricating greases on visits to companies, which have been analysed for their content of N-phenyl-2-naphthylamine and 2-naphthylamine in a study programme carried out by the Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance (IFA).

Wälzlagerfett A 2 (SWD 722)	
ca 90	% Schmieröl KM 33
ca 9	% Waradur S
ca 1	% Atznatron
ca 0,75	% Aluminiumhydroxid
ca 0,1	% Natriumnitrit, techn.
ca 0,2	% Phenyl-β-naphthylamin

Bild 1. Rezeptur eines Wälzlagerfettes aus der Rezepturkartei der ehemaligen Arbeitshygieneinspektion des Bezirks Magdeburg [1].

sekundären aromatischen Amine. Seit Anfang der 1990er-Jahre werden als Amine bevorzugt alkylierte Derivate des N-Phenyl-1-naphthylamins (Octyl-PANA) oder alkylierte Di-phenylamine verwendet [1]. In der Vergangenheit wurde N-Phenyl-1-naphthylamin selbst oder auch N-Phenyl-2-naphthylamin eingesetzt. Die Verwendung des Letzteren belegen verschiedene Rezepturen aus der ehemaligen DDR [1] (siehe Bild 1).

Tabelle 1. 2-Naphthylamingehalt in Alterungsschutzmitteln in Abhängigkeit vom Verwendungszeitraum nach [2].

Zeitraum	bis 1960	1961 bis 1970	1971 bis 1980	nach 1980
2-Naphthylamingehalt in mg/kg	1 000	500	50	3

Tabelle 2. Untersuchte Schmierfette.

Schmierfett Nr.	Beschreibung	Einsatzort/Fundstelle	Farbe	Herstellungsdatum
1	ARAL-Mehrzweckfett im Originalgebinde	alte Bundesländer	dunkelbraun, nicht eingefärbt	vermutlich Anfang der 1970er-Jahre
2	Staufer-/Stauferfett, Hersteller unbekannt	alte Bundesländer	rot, eingefärbt	1968/1969
3	FINA-Schmierfett im Originalgebinde	alte Bundesländer	mittelbraun, nicht eingefärbt	geschätzt ca. 1970
4	Mobil-Schmierfett im Originalgebinde	alte Bundesländer	dunkelbraun, nicht eingefärbt	geschätzt ca. 1970
5	Schmierfett, Hersteller unbekannt, aus einer Wohnungsauflösung	alte Bundesländer	mittelbraun, nicht eingefärbt	geschätzt ca. 1970
6	Mehrzweckfett, Hersteller unbekannt	alte Bundesländer	mittelbraun, nicht eingefärbt	vor 1964
7	Ceritol Schmierfett SWA 532	DDR/neue Bundesländer	mittelbraun, nicht eingefärbt	vor 1987
8	Ceritol Schmierfett SWA 532	DDR/neue Bundesländer	mittelbraun, nicht eingefärbt	vor 1987
9	Nigrin Mehrzweckfett im Originalgebinde	alte Bundesländer	mittelbraun, nicht eingefärbt	nach 1993
10	Staufer-/Stauferfett aus Handpresse, Hersteller unbekannt	alte Bundesländer	blau, eingefärbt	vor 1967
11	Schmierfett, Hersteller unbekannt	alte Bundesländer	hell braungelb, evtl. eingefärbt	ca. 1982
12	Staufer-/Stauferfett, „Unterwasserfett“, Hersteller unbekannt	alte Bundesländer	rot, eingefärbt	ca. 1997
13	Schmierfett SWA 532 (Wälzlagerfett + K3)	DDR/neue Bundesländer	mittelbraun, nicht eingefärbt	vor 1987
14	Ceritol spezial 7244, Wälz- und Gleitlagerfett	DDR/neue Bundesländer	schwarz, anscheinend mit Grafit vermischt	vor 1987
15	Fett BOZ, Instrumentenfett, VEB Technische Wachse, Jena	DDR/neue Bundesländer	hellbraun, nicht eingefärbt	vor 1987
16	Fett BOX, Instrumentenfett, VEB Technische Wachse, Jena	DDR/neue Bundesländer	hell braungelb, evtl. eingefärbt	vor 1987
17	Schmierfett Ceritol SGA 600	DDR/neue Bundesländer	mittelbraun, nicht eingefärbt	ca. 1982
18	Staufer-/Stauferfett DDR, Hersteller unbekannt	DDR/neue Bundesländer	dunkelbraun, nicht eingefärbt	ca. 1982

N-Phenyl-2-naphthylamin war in der Vergangenheit herstellungsbedingt mit 2-Naphthylamin verunreinigt [2]. Nach Angaben von Herstellern aus der Bundesrepublik Deutschland lagen die Gehalte an 2-Naphthylamin im N-Phenyl-2-naphthylamin bis 1960 bei ca. 1 000 mg/kg. Durch zunehmend eingesetzte und verbesserte Reinigungsverfahren konnte dieser Wert kontinuierlich bis auf 3 mg/kg (ab 1980) gesenkt werden (Tabelle 1).

Da Schmierfette im Handwerk und in der Industrie weit verbreitet sind, kommt es häufig zu Berufskrankheiten (BK)-Verdachtsanzeigen, wenn als Ursache für eine Blasenkrebs-erkrankung der berufliche Umgang mit Schmierfetten vermutet wird. In diesem Zusammenhang stellt sich für die Präventionsdienste der Unfallversicherungsträger die Frage, wie häufig in der Vergangenheit in Schmierfetten tatsächlich N-Phenyl-2-naphthylamin als Alterungsschutzmittel eingesetzt wurde und somit durch die Verunreinigung mit

2-Naphthylamin eine potenzielle dermale Exposition gegenüber diesem Kanzerogen gegeben war.

Da hierüber bislang keine Informationen seitens der Hersteller oder aus der Literatur vorliegen, haben der Messtechnische Dienst der Berufsgenossenschaft Holz und Metall sowie Mitarbeiter anderer Unfallversicherungsträger bei Besuchen von Betrieben nach „älteren“ Schmierfetten Ausschau gehalten und dem Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) eine Reihe solcher Proben für Analysen zur Verfügung gestellt. Das genaue Alter der Proben ist bis auf wenige Ausnahmen nicht bekannt. In den meisten Fällen liegen nur Aussagen wie „mindestens 30 Jahre alt“ vor. Auch die Hersteller konnten bei einigen Proben nicht angegeben werden. In den Fällen, in denen Originalgebinde vorlagen, ist die genaue Altersbestimmung ebenfalls nicht immer eindeutig, sodass man auf Schätzungen angewiesen ist. In Tabelle 2 sind die vorlie-



Bild 2. Originalgebinde einiger Schmierfette.

genden Informationen zu den untersuchten Proben zusammengefasst.

Bild 2 zeigt beispielhaft einige Originalgebinde der untersuchten Schmierfette.

2 Analysen

Bei allen Proben wurden sowohl der Gehalt an 2-Naphthylamin als auch der Gehalt an N-Phenyl-2-naphthylamin bestimmt. Des Weiteren wurde bei allen Proben, die offensichtlich gefärbt waren (Nr. 2, 10, 12) oder bei denen eine Färbung vermutet wurde (Nr. 11, 14, 16), eine reduktive Azospaltung durchgeführt, um ggf. krebserzeugende Amine aus Azofarbstoffen nachzuweisen.

2.1 Analysenverfahren für 2-Naphthylamin

Die quantitativen Untersuchungen der Schmierfette auf die karzinogenen aromatischen Amine 2-Naphthylamin, *o*-Toluidin und 4-Aminobiphenyl [3] sowie weitere ausgewählte aromatische Amine fanden im Biochemischen Institut für Umweltcarcinogene, BIU, Prof. Dr. Gernot Grimmer-Stiftung, Großhansdorf, nach folgendem Verfahren statt:

Ein Aliquot des Schmierfetts (22 mg) wurde in 5 ml Dichlormethan gelöst und mit einer Mischung aus [D₅]-Anilin, [D₄]-*o*-Toluidin, [D₆]-*m*-Toluidin, [D₇]-1-Aminonaphthalin, [D₉]-2-Aminobiphenyl und [D₉]-4-Aminobiphenyl als internen Standards versetzt.

Zur Abtrennung der Amine von störenden Begleitsubstanzen der Matrix mittels Ionenaustauscher wurden etwa 0,5 g Bakerbond „aromatische Sulfonsäure“ zwischen zwei Teflonfritten in eine Glaskartusche eingefüllt (8 ml, Bakerbond SPE-System) und mit 5,0 ml 1,0 N Phosphorsäure aktiviert.

Die Säule wurde zunächst mit 20 ml Methanol vorbehandelt. Die mit 10 ml Methanol verdünnte organische Phase wurde auf die Ionenaustauschersäule aufgetragen und mit 20 ml Methanol nachgewaschen. Die Amine wurden anschließend mit 10 ml 0,2 M Ammoniumacetat-Lösung in 90 % Methanol (mit Ammoniak auf pH = 8,0 eingestellt) eluiert. Das Eluat wurde mit 30 ml Wasser verdünnt und die Amine mit 50 ml Benzol extrahiert.

Zur Derivatisierung der angereicherten Amine wurde der Benzolextrakt am Rotationsverdampfer bis auf 2 ml eingengt und mit 100 µl Triethylaminlösung (0,5 M in Benzol) versetzt. Als Acylierungsreagenz wurden 100 µl 1-Pentafluorpropionylimidazol (PFPI, Sigma-Aldrich, Buchs, Schweiz) zugegeben und im verschlossenen Kolben bei 50 °C im Sandbad etwa 15 min zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend im Eisbad gekühlt. Ein Überschuss an PFPI wurde mit 0,5 ml Wasser extrahiert und dabei zur Trennung der Phasen zentrifugiert. Für die GC-MS-Analyse wurde die getrocknete Benzollösung im Stickstoffstrom auf 20 bis 100 µl eingengt. Die Analysenparameter sind in **Tabelle 3** zusammengestellt.

Die Quantifizierung wurde über eine lineare Sechs-Punkt-Kalibrierung in einem Konzentrationsbereich von drei Zehnerpotenzen der PFPI-Derivate der internen Standards und Referenzanalyten durchgeführt.

Die Qualitätssicherung erfolgte durch Kontrollanalysen einer bekannten Mischung der freien Aminanalyten nach Einwaage in benzolischer Lösung (Konzentrationsbereich 5 bis 800 µg/l). Die Wiederfindungsraten für die einzelnen Amine lagen zwischen 94 und 107 %. Als Variationskoeffizienten für die Bestimmung (N = 4) der einzelnen Analyten ergaben sich Werte von 3,5 bis 5,1 %.

2.2 Analysenverfahren für N-Phenyl-2-naphthylamin

Die Analysen auf N-Phenyl-2-naphthylamin führte das IFA nach folgendem Verfahren durch:

Ca. 150 mg der Fettproben wurden 30 min im Ultraschallbad mit 10 ml Cyclohexan extrahiert. Zur Abtrennung der Amine von störenden Begleitstoffen der Matrix wurde 1 ml dieses Extraktes mittels Festphasenextraktion an unmodifiziertem Kieselgel (Chromabond SiOH 6 ml/500 mg, Fa. Macherey-Nagel) gereinigt.

Dazu wurde die Festphasensäule vor Aufgabe der Probe mit 3 ml Cyclohexan konditioniert, 1 ml der Probenlösung aufgegeben und zweimal mit 2 ml Cyclohexan gespült. An-

Tabelle 3. Parameter für die analytische Bestimmung der untersuchten Stoffe.

	2-Naphthylamin	N-Phenyl-2-naphthylamin	Aromatische Amine aus Azofarbstoffen
Analysensystem	HP 5890 Series II mit on column-Injektor und HP 5972, Fa. Hewlett Packard, SIM-Modus	Trace GC Ultra DSQ II mit PTV-Injektor, Fa. Thermo Scientific, TIC-Modus	Trace GC Ultra DSQ II mit PTV-Injektor, Fa. Thermo Scientific, im SIM-Modus.
Trennsäule	ZB-35 MS, 30 m x 0,25 mm, 0,2 µm Filmdicke, Fa. Phenomenex, Aschaffenburg	RXi-5Sil MS-Fused Silica-Säule, 30 m x 0,25 mm, 0,25 µm Filmdicke mit IntegraGuard, Fa. Restek, Bad Homburg	RXi-5Sil MS-Fused Silica-Säule, 30 m x 0,25 mm, 0,25 µm Filmdicke mit IntegraGuard, Fa. Restek, Bad Homburg
Injizierte Menge in µl	1	1	1
Temperaturprogramm	80 °C → 7 °C/min → 220 °C → 5 °C/min → 290 °C → 10 °C/min → 300 °C, 8 min	GC: 50 °C → 5 °C/min → 280 °C, 25 min, Clean-Phase 300 °C. PTV: 75 °C, 0,1 min → 10 °C/s → 300 °C, splitlos, Clean-Phase 350 °C	GC: 80 °C, 5 min → 5 °C/min → 150 °C, 5 min → 10 °C/min → 250 °C, 20 min, Clean-Phase 300 °C PTV: 70 °C, 0,1 min → 10 °C/s → 300 °C, splitlos, Clean-Phase 350 °C

Tabelle 4. Gehalte an 2-Naphthylamin (2-NA), N-Phenyl-2-naphthylamin (PNA) und weiteren untersuchten aromatischen Aminen nach Azospaltung in 18 Schmierfettproben.

Schmierfett Nr.	2-NA in mg/kg	PNA in mg/kg	2-NA/PNA in mg/kg	krebserzeugende aromatische Amine nach Azospaltung
1	< 0,002*	< 30*		**
2	0,007	< 30		13 ppm o-Anisidin
3	< 0,002	< 30		**
4	< 0,002	< 30		**
5	< 0,002	< 30		**
6	0,015	< 30		**
7	0,258	1 200	215	**
8	0,233	1 200	194	**
9	0,018	< 30		**
10	< 0,002	< 30		keine Amine
11	< 0,002	< 30		keine Amine
12	0,002	< 30		25 ppm o-Toluidin
13	0,033	1 200	28	**
14	0,057	3 500	16	keine Amine
15	0,044	< 30		**
16	0,021	< 30		keine Amine
17	0,026	< 30		**
18	0,346	1 500	231	**

* bei Werten mit <-Zeichen liegt der Gehalt unterhalb der hier genannten Bestimmungsgrenze

** keine Azospaltung durchgeführt

schließend wurde die Säule 10 min mit leichtem Vakuum trocken gesaugt. Danach wurden die verbliebenen Amine mit 3 ml Acetonitril von der Säule eluiert und in einem 5-ml-Messkolben mit Terphenyl als internem Standard versetzt. Weitere Analysenparameter zeigt Tabelle 3.

2.3 Analysenverfahren für aromatische Amine aus Azofarbstoffen

Die Analysen auf krebserzeugende aromatische Amine führte das IFA in Anlehnung an DIN EN ISO 17234 [4] durch.

Zur Analyse der Fette auf aromatische Amine aus eventuell vorhandenen Azofarbstoffen wurden jeweils ca. 300 mg Fett in 2 ml Dichlormethan aufgenommen, mit 15 ml Citratpuffer versetzt und 30 min auf 70 °C temperiert. Danach wurden 3 ml Natriumdithionit-Lösung zugegeben und weitere 30 min bei 70 °C erwärmt. Anschließend wurde die Lösung im Eisbad abgekühlt.

Zur Abtrennung der wässrigen Matrix mittels Festphasenextraktion wurde diese Lösung auf Kieselgur (Extrelut NT20, Fa. Merck) gegeben. Nach 15 min Einwirkungszeit wurden vorhandene Amine durch Zugabe von viermal 20 ml *tert*-Butylmethylether eluiert. Diese Lösung wurde nach Zusatz von 1,5 ml Toluol als Keeper in einem Syncore-Analyst R12 (Fa. Büchi) auf ca. 1,5 ml eingeengt, in einen 5-ml-Messkolben überführt, 200 µl einer Lösung mit drei internen Standards ([D₈]-Naphthalin, [D₁₀]-Anthracen, Terphenyl) wurden zugegeben und bis zur Marke aufgefüllt.

1 ml dieser Lösung wurde dann mit 50 µl Heptafluorbuttersäureanhydrid versetzt und 10 min geschüttelt. Überschüssiges Derivatisierungsmittel wurde mit einer Einmalpipette vom Vialboden entnommen. Die Lösung wurde anschließend zweimal mit 400 µl Phosphatpuffer pH 9 ausgeschüttelt und zentrifugiert. Die organische Phase wurde letztendlich in ein Probenvial überführt und gaschromatographisch-massenspektrometrisch analysiert (siehe Tabelle 3).

3 Ergebnisse

Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse der Analysen des 2-Naphthylamins und N-Phenyl-2-naphthylamins sowie nachgewiesenen krebserzeugenden aromatischen Amine nach durchgeführter Azospaltung.

3.1 N-Phenyl-2-naphthylamin und 2-Naphthylamin

Aus Tabelle 3 geht hervor, dass nur fünf der untersuchten 18 Schmierfettproben das Antioxidans N-Phenyl-2-naphthylamin (PNA) oberhalb einer Bestimmungsgrenze von 0,003 % = 30 mg/kg enthielten. Eine Probe (Nr. 10) enthielt das isomere N-Phenyl-1-naphthylamin in einer Konzentration von 0,023 %.

Bei den fünf Proben mit N-Phenyl-2-naphthylamin handelt es sich ausschließlich um DDR-Produkte, sodass die Vermutung nahe liegt, dass dieses Additiv in Schmierfetten vorwiegend in der DDR Verwendung fand. Die Gehalte an N-Phenyl-2-naphthylamin betragen zwischen 0,12 und 0,35 % und liegen in der gleichen Größenordnung wie in der o. g. Rezeptur eines DDR-Wälzlagerfettes angegeben (0,2 %).

In diesen fünf Proben wurde erwartungsgemäß auch 2-Naphthylamin nachgewiesen mit einem Wert zwischen 0,033 mg/kg und einem Maximalwert von 0,35 mg/kg (0,35 ppm). Bezieht man den 2-Naphthylamin-Gehalt auf den Gehalt an N-Phenyl-2-naphthylamin, so erhält man Werte zwischen 16 und 230 mg/kg (ppm), was in die in Tabelle 1 angegebene Konzentrationsspanne passt.

Neben den fünf Proben enthält jedoch eine Reihe weiterer Proben, in denen kein N-Phenyl-2-naphthylamin nachgewiesen wurde, ebenfalls 2-Naphthylamin, wenn auch nur in Konzentrationen unter 0,03 mg/kg (Ausnahme: Fett Nr. 15). Die Herkunft des 2-Naphthylamins konnte bislang nicht geklärt werden.

Zwei Fette enthielten darüber hinaus weitere krebserzeugende Amine. In Fett Nr. 12 wurden 0,05 mg/kg 4-Aminobi-

phenyl nachgewiesen. Fett Nr. 16 enthielt 0,01 mg/kg 4-Aminobiphenyl und 0,007 mg/kg *o*-Toluidin. Auch für die Herkunft dieser Amine wurde keine Erklärung gefunden.

3.2 Aromatische Amine aus Azofarbstoffen

Bei sechs Fetten, die offensichtlich oder möglicherweise gefärbt erschienen, wurde eine Analyse auf krebserzeugende aromatische Amine aus Azofarbstoffen durchgeführt.

Beim rot eingefärbten Fett Nr. 2 wurden 15 mg/kg *o*-Anisidin, beim ebenfalls roten Fett Nr. 12 *o*-Toluidin in Höhe von 25 mg/kg nachgewiesen. Bei den Analysen der anderen vier Fette wurden keine eingestuft Amine gefunden. Das angewendete Analysenverfahren lehnt sich an die o. g. Norm an, die zur Analyse von gefärbten Ledern entwickelt wurde. Eine Optimierung auf die hier vorliegende Matrix Fett wurde nicht durchgeführt, sodass man bei den ermittelten Werten von Minimalwerten im Sinne eines qualitativen/halbquantitativen Nachweises ausgehen muss.

4 Schlussfolgerungen

Für die beschriebenen Untersuchungen beschafften die Messtechnischen Dienste der Unfallversicherungsträger bundesweit 18 alte Schmierfette aus Altbeständen in Firmen oder aus dem privaten Bereich (Haushaltsauflösungen etc.). Es sollte geprüft werden, inwieweit der aus Rezepturen verschiedener DDR-Hersteller bekannte Zusatz des Oxidationsinhibitors N-Phenyl-2-naphthylamin und eine dadurch möglicherweise auftretende Verunreinigung mit 2-Naphthylamin generell auf alle älteren Schmierfette übertragen werden kann. Die Anzahl von 18 untersuchten Proben muss nicht unbedingt als repräsentativ angesehen werden, kann aber Hinweise zur aufgezeigten Problematik geben.

Die Ergebnisse zeigen, dass N-Phenyl-2-naphthylamin nicht generell als Inhaltsstoff in alten Schmierstoffen angesehen werden kann. Gefunden wurde der Stoff im Rahmen dieser Untersuchung nur in DDR-Produkten der Fa. Ceritol. In Produkten aus den alten Bundesländern wurde dieses Antioxidans in keinem Fall nachgewiesen. Drei Fette aus DDR-Produktion enthielten ebenfalls kein N-Phenyl-2-naphthylamin (darunter ein Ceritol-Produkt). Die Annahme, dass N-Phenyl-2-naphthylamin in der Vergangenheit mit 2-Naphthylamin verunreinigt war, kann bestätigt werden. Der Gehalt in den entsprechenden Fetten beträgt bis zu 0,35 mg/kg.

Unerwartet ist, dass in weiteren Fetten, die kein N-Phenyl-2-naphthylamin enthalten, ebenfalls 2-Naphthylamin nachgewiesen wurde. Hier liegen die Gehalte allerdings niedriger, bis auf eine Ausnahme unter 0,03 mg/kg. Konzentrationen in dieser Größenordnung schließen eine bewusste Zugabe aus, sodass das 2-Naphthylamin als Verunreinigung aus anderen, unbekannt Quellen stammen muss.

Zwei der drei eindeutig eingefärbten Fette (Farbe rot) setzten nach Azospaltung krebserzeugende Amine frei, sodass auch hierdurch eine mögliche Belastung gegeben sein konnte. Allerdings waren die Fette mehrheitlich nicht gefärbt.

Zusammenfassend kann eine generelle Exposition gegenüber 2-Naphthylamin bei der ungeschützten Verarbeitung (dermale Exposition) von Schmierfetten in der Vergangenheit nicht angenommen werden. Gleichwohl waren einige Fette, insbesondere aus dem Bereich DDR/neue Bundesländer mit 2-Naphthylamin bis zu 0,35 mg/kg verunreinigt. Geringere Gehalte bis zu 0,03 mg/kg fanden sich auch in einigen Fetten, die den Oxidationsinhibitor N-Phenyl-2-naphthylamin nicht enthielten. Darüber hinaus wurde bei zwei Fetten ein geringer Gehalt an 4-Aminobiphenyl nachgewiesen. Bei eingefärbten Fetten – in der Regel rot – kann eine geringe Belastung durch krebserzeugende Amine aus Azofarbstoffen nicht ausgeschlossen werden.

Literatur

- [1] Aromatische Amine – Eine Arbeitshilfe in Berufskrankheiten-Ermittlungsverfahren, S. 177-179. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, Berlin 2011.
- [2] Aromatische Amine – Eine Arbeitshilfe in Berufskrankheiten-Ermittlungsverfahren, S. 75-78. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, Berlin 2011.
- [3] Baan, R.; Straif, K.; Grosse, Y.; Secretan, B.; El Ghissassi, F.; Bouvard, V.; Benbrahim-Tallaa, L.; Coglianò, V.: Carcinogenicity of some aromatic amines, organic dyes, and related exposures. *Lancet Oncol.* 9 (2008), S. 322-323.
- [4] DIN EN ISO 17234-1 (Entwurf): Leder – Chemische Prüfungen zur Bestimmung bestimmter Azofarbstoffe in gefärbten Ledern. Berlin: Beuth 2008.