

Bundesanstalt für Arbeitsmedizin und Arbeitsschutz

Biomonitoring bei Naphthalinexponierten – ein Anwendungsbeispiel

Chris-Elmo Ziener

C.-E. Ziener: Biomonitoring bei Naphthalinexponierten – ein Anwendungsbeispiel. *Zbl Arbeitsmed* 62 (2012) 159–161

Schlüsselwörter: Biomonitoring – Naphthalin – Ausatemluft – Urin, 1-Naphthol – 2-Naphthol

Zusammenfassung

Naphthalin, eine Industriechemikalie und wichtiger Rohstoff der chemischen Industrie, ist Bestandteil von Steinkohlenteer und teilweise auch daraus gewonnener Produkte. Seine ubiquitäre Verbreitung beruht vor allem auf Verbrennungsprozessen, bei denen es ungewollt entsteht. Im Tierversuch zeigte es Entzündungsreaktionen im nasalen Epithel und eine kanzerogene Wirkung. Die Stoffaufnahme in den Organismus kann inhalativ, oral, aber auch dermal erfolgen. Ein Biomonitoring Naphthalinexponierter ist möglich und gilt als etabliert; jedoch stehen für die Bewertung der Messergebnisse bisher keine biologischen Grenz- oder arbeitsmedizinischen Empfehlungswerte zur Verfügung. Am Beispiel Beschäftigter der Schleifkörperindustrie wird gezeigt, dass durch die Methodik des Vergleichs von Vor- und Nachschichtuntersuchung sowie von Beschäftigten und Kontrollpersonen, berufsbedingte innere Naphthalinbelastungen erfasst und beurteilt werden können.

Biological monitoring of naphthalene exposed workers – an example of application

C.-E. Ziener: Biological monitoring of naphthalene exposed workers – an example of application. *Zbl Arbeitsmed* 62 (2012) 159–161

Key words: biological monitoring – naphthalene – urine – exhaled breath – 1-Naphthol – 2-Naphthol

Abstract

Naphthalene is a component of coal tar and its products, an industrial chemical and an important raw material for the chemical industry. It is formed unintentionally in combustion processes and is therefore ubiquitous in the environment. Animal studies indicate that naphthalene causes inflammations of the nasal epithelium and carcinogenic effects. Naphthalene can be absorbed via oral, inhalational, and dermal routes. Biological monitoring methods are available for naphthalene. However, there are no limit values or guideline values for the interpretation of biological monitoring results. Nevertheless, an example from the abrasives industry demonstrates that biological monitoring of naphthalene exposed workers is useful. An exposure assessment was performed by comparison of pre-shift to after-shift results as well as employees to control persons.

1. Einleitung

Naphthalin, ein kristalliner, aromatischer Kohlenwasserstoff, sublimiert bei Raumtemperatur – wahrnehmbar an einem teerähnlichen Geruch. Es wird bei der unvollständigen Verbrennung organischer Materialien gebildet und ist folglich in der Umwelt ubiquitär verbreitet. Steinkohlenteer enthält ca. 10 Massenprozent Naphthalin, weshalb er als Ausgangsstoff seiner Herstellung dient (EC 2003). Auch aus Steinkohlenteer

erzeugte Produkte, wie beispielsweise das in der Holzimprägnierung eingesetzte Kreosot (EC 2003), können Naphthalin enthalten. Als Reinsubstanz findet Naphthalin u.a. in der Schleifkörperherstellung (Environment Agency 2007), in der Pyrotechnik und als Motenschutzmittel Verwendung (EC 2003). Die chemische Industrie nutzt die Substanz als Rohstoff in verschiedenen Syntheseprozessen.

Eine berufliche Exposition ist überall dort möglich, wo mit Naphthalin oder naphthalinhaltigen Produkten umgegangen wird, sowie in Arbeitsbereichen, in denen thermische Prozesse seine Bildung, unbeabsichtigt, ermöglichen. Naphthalin kann oral und – aufgrund seiner erheblichen Flüchtigkeit – vor allem inhalativ aufgenommen werden. Es gehört aber auch zu den gut hautgängigen Stoffen und die dermale Aufnahme kann

Adresse des Autors:

Chris-Elmo Ziener
Gruppe 4.2 „Biomarker“ ■ Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin
Nöldnerstraße 40–42 ■ 10317 Berlin



Abbildung 1: Naphthalin für den Einsatz in einer keramischen Mischung

toxikologisch relevante Größen erreichen – „H“-Kennzeichnung (AGS 2011a).

Der neue Arbeitsplatzgrenzwert für Naphthalin von $0,5 \text{ mg/m}^3$, veröffentlicht 2011 (AGS 2011a), berücksichtigt die im Tierversuch nach Inhalation von Naphthalin nachgewiesenen Entzündungsreaktionen im nasalen Epithel und eine krebserzeugende Wirkung in den Atemwegen (AGS 2011b). Wobei die Wirkungsschwelle für den nichtkanzerogenen Endpunkt unter dem Akzeptanzrisiko der krebserzeugenden Wirkung liegt, weshalb sich der Grenzwert nach diesem richtet (AGS 2011b). Der ehemalige Grenzwert betrug 50 mg/m^3 (AGS 2004) und lag folglich um den Faktor 100 höher.

Für ein Biomonitoring Naphthalin-exponierter hat die Arbeitsgruppe „Analytische Chemie“ der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft Verfahren zur Bestimmung der Naphthalinmetaboliten 1- und 2-Naphthol im Urin veröffentlicht (Preuss und Angerer 2010; Hardt 2010). Zur Bewertung entsprechender Biomonitoring-Messergebnisse stehen jedoch bisher weder Grenz- noch arbeitsmedizinische Empfehlungswerte zur Verfügung. Wie dennoch Biomonitoring zur Bewertung innerer Naphthalin-Belastungen genutzt werden kann, wird in nachfolgendem Beispiel aus der Schleifkörperherstellung aufgezeigt.

2. Biomonitoring bei Beschäftigten in der Schleifkörperindustrie

Hintergrund:

Bei der Herstellung poröser keramischer Schleifkörper wird Naphthalin als Porenbildner verwendet – Abbildung 1. Dabei erfolgt prozessbedingt ein offener Umgang mit Naphthalin. Zur Beurteilung der Exposition der Beschäftigten ist Biomonitoring hier besonders angezeigt, da Naphthalin inhalativ, gas- und staubförmig, sowie dermal aufgenommen werden kann, und die chargenweise Fertigung eine wechselnde Exposition sowohl zeitlich als auch durch den Einsatz jeweils unterschiedlicher Naphthalin-Anteile und -Korngrößen bedingt.

Methodik:

Eine ausführliche Darstellung der Messmethodik und der Ergebnisse der Messkampagne findet sich bei Ziener und Berger (2011). Kurz: Sechs Beschäftigte (3 Raucher, 3 Nichtraucher)

der Mischereiabteilung eines Schleifkörperherstellers wurden hinsichtlich ihrer inneren Naphthalinbelastungen untersucht. Zwei der Beschäftigten hatten einen eigenen Umgang mit Naphthalin, die anderen vier führten in bis zu 30 m Abstand in derselben Werkhalle Tätigkeiten ohne eigenen Naphthalin-Umgang aus. Urinprobenahmen erfolgten ca. 20 min vor Beginn der Arbeitsschicht (Vorschicht) und ca. 20 min nach Schichtende (Nachschicht). Zum Vergleich wurden zusätzlich Urinproben von 20 Kontrollpersonen (10 Raucher, 10 Nichtraucher) ohne berufliche Naphthalinexposition gesammelt. In allen Proben wurden die Parameter 1-Naphthol, 2-Naphthol sowie Kreatinin zur Ergebnismessung bestimmt.

Ergebnisse:

Die Biomonitoring-Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Diskussion:

Bei den Mischereibesetzten erhöhten sich die Naphthol-Konzentrationen im Urin von der Vor- zur Nachschicht-Probenahme. Aus der Erhöhung der Naphtholausscheidung über die Arbeitsschicht kann auf eine berufliche Naphthalinbelastung der Beschäftigten geschlossen werden. Diese Schlussfolgerung wird durch Bieniek 1994 gestützt, der in einer toxikokinetischen Untersuchung das Maximum der 1-Naphthol-Ausscheidung ein bis drei Stunden nach Expositionsende beobachtete.

Die Naphtholausscheidung der Mischereibesetzten war im Vergleich zur Kontrollgruppe bei der Nach-, aber auch der Vorschichtprobenahme erhöht. Auch dieser Vergleich weist auf eine

Tabelle 1: Messergebnisse Naphthalin-Biomonitoring (Ziener und Berger 2011)

	1- + 2-Naphthol in $\mu\text{g/g}$ Kreatinin Median	1- + 2-Naphthol in $\mu\text{g/g}$ Kreatinin Bereich
Mischereibesetzte		
– Vorschicht	58	15–189
– Nachschicht	85	48–435
Kontrollgruppe [#]	8,3	<BG–36

[#] n = 19, ein Raucher Ausschluss, da Kreatinin $<0,3 \text{ g/l}$
 BG = Bestimmungsgrenze (1-Naphthol $1 \mu\text{g/l}$ / 2-Naphthol $2 \mu\text{g/l}$)

berufliche Naphthalin-Belastung der Mischerei-Beschäftigten hin. In Studien zur Naphtholausscheidung von Personen ohne berufliche Naphthalinexposition zeigten Raucher im Vergleich zu Nichtrauchern erhöhte Werte (Wilhelm et al. 2008). Dieser Effekt erklärt jedoch nicht den Unterschied zwischen den Mischereibeschäftigten und der Kontrollgruppe, da diese auch Raucher enthält.

Werden die Messergebnisse für die Kontrollgruppe durch Referenzwerte aus der Literatur ersetzt, beispielsweise durch Referenzwerte für die US-Bevölkerung – für Deutschland liegen bisher keine repräsentativen Daten vor (Wilhelm et al. 2008) – lässt sich die berufsbedingte Naphthalinbelastung der Mischereibeschäftigten ebenso erkennen. Als Referenzwerte für die US-Bevölkerung (Raucher und Nichtraucher) werden folgende Daten angegeben (CDC 2009): 1-Naphthol: 24,2 µg/g Kreatinin (n = 1528), 2-Naphthol: 21,8 µg/g Kreatinin (n = 1515) (95. Perzentile, Survey-Jahr 2003/2004, Alter > 20 Jahre). Angaben zur Summe aus 1- und 2-Naphthol fehlen. Addiert man näherungsweise die 1- und 2-Naphthol-Werte ergibt sich als Summe 46 µg/g Kreatinin. Diese liegt unterhalb der Nachschichtwerte der Mischereibeschäftigten.

Die Mischereibeschäftigten wiesen unterschiedlich hohe Naphtholkonzentrationen in ihren Urinen auf, wie aufgrund der verschiedenen Expositionssituationen auch zu erwarten war. Die Spreizung der Messwerte beträgt ca. eine Zehnerpotenz und zeigt, dass unterschiedlich hohe Naphthalinbelastungen

der Beschäftigten mittels Biomonitoring erfasst und letztlich individuell bewertet werden können.

Obwohl nur zwei der sechs Mischereibeschäftigten einen eigenen Umgang mit Naphthalin hatten, konnte bei allen eine berufliche Naphthalinbelastung nachgewiesen werden. Offensichtlich waren vier Beschäftigte einer sogenannten Bystander-Exposition ausgesetzt.

3. Schlussfolgerungen

Zur Erfassung beruflicher Naphthalinbelastungen stehen anerkannte Biomonitoringverfahren zur Verfügung. Etabliert ist die Messung der Naphthalin-Metaboliten 1- und 2-Naphthol im Urin. Jedoch liegen für diese Parameter bisher keine biologischen Grenz- oder arbeitsmedizinischen Empfehlungswerte vor. Für die betriebliche Praxis empfiehlt sich folgendes Vorgehen: Biomonitoring vor und nach einer Arbeitsschicht, dann Vergleich der Werte untereinander und mit Referenzwerten für beruflich nichtexponierte Personen. Bei einem Minimalprogramm wird auf den Vorschichtwert verzichtet. Der Raucherstatus kann die Naphthalinbelastung beeinflussen und sollte besonders bei geringfügig Exponierten berücksichtigt werden. Die Einbeziehung sogenannter Bystanders in ein Biomonitoring ist zu erwägen.

Literatur

AGS (2011a) Ausschuss für Gefahrstoffe: Technische Regeln für Gefahrstoffe. TRGS 900. Arbeitsplatzgrenzwerte. Ausgabe: Januar 2006, zuletzt geändert und ergänzt: GMBI 2011 [Nr. 49–51], S. 1024

AGS (2011b) Ausschuss für Gefahrstoffe: Begründung zu Naphthalin in TRGS 900. Ausgabe: März 2011. Stand: November 2010. AGS-Geschäftsführung – BAuA – www.baua.de

AGS (2004) Ausschuss für Gefahrstoffe. Technische Regeln für Gefahrstoffe. TRGS 900. Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz „Luftgrenzwerte“. Ausgabe: Oktober 2000, zuletzt geändert BARbBl. 5/2004, berichtigt BARbBl. 7/8 2004

Bieniek G (1994) The presence of 1-naphthol in the urine of industrial workers exposed to naphthalene. *Occup Environ Med* 51: 357–359

CDC (2009) Centers for Disease Control and Prevention. Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals. <http://www.cdc.gov/exposurereport/>. December 2009

EC (2003) European Commission – Joint Research Centre: European Union Risk Assessment Report – Naphthalene, EUR 20763 EN, Volume 33

Environment Agency (2007) Chemicals Assessment Unit: Risk Assessment of Naphthalene. Environment Addendum. R020_0712_env.

Hardt J (2010) Naphthalin-Metabolite: 1-Naphthol und 2-Naphthol. In: Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Bd. 2. Analysen in biologischem Material / Deutsche Forschungsgemeinschaft. Weinheim: Wiley-VCH. Losebl.-Ausg. 19. Lfg. 2010

Preuss R, Angerer J (2010) Naphthalin-Metabolite 1-Naphthol und 2-Naphthol. In: Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Bd. 2. Analysen in biologischem Material / Deutsche Forschungsgemeinschaft. Weinheim: Wiley-VCH. Losebl.-Ausg. 19. Lfg.

Wilhelm M., Hardt J, Schulz C, Angerer J (2008) New reference value and the background exposure for the PAH metabolites 1-hydroxypyrene and 1- and 2-naphthol in urine of the general population in Germany: Basis for validation of human biomonitoring data in environmental medicine. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 211, 447–453

Ziener C-E, Berger M (2011) Innere Naphthalin-Belastung bei der Herstellung poröser keramischer Schleifkörper. In: 51. Wissenschaftliche Jahrestagung. 09.–12. März 2011 in Heidelberg. Deutsche Gesellschaft für Arbeitsmedizin und Umweltmedizin e.V., Dokumentation. Hrsg.: Triebig G