

TRGS 611 – Risiko der N-Nitrosamin-Bildung / Triethanolamin

Der Arbeitskreis Kühlschmierstoffe (AK KSS) im Ausschuß für Gefahrstoffe hatte das Problem einer möglichen Bildung von N-Nitrosaminen aus tertiären Aminen (insbesondere die mögliche Bildung von N-Nitroso-diethanolamin aus Triethanolamin) in wassergemischten Kühlschmierstoffen im Rahmen der Erstellung der TRGS 611 (1991-93) und auch noch später diskutiert und geprüft.

Der Stand der wissenschaftlichen und technischen Erkenntnisse kann meines Erachtens wie folgt zusammengefaßt werden:

Eine direkte Bildung von N-Nitroso-diethanolamin (NDELA) aus Triethanolamin ist nicht möglich. Eine solche Bildung eines N-Nitrosamins aus einem tertiären Amin wäre nur dann denkbar, wenn das tertiäre Amin desalkyliert (d.h. in ein sekundäres Amin überführt) und anschließend nitrosiert würde („nitrosierende Desalkylierung“). Diesbezügliche Publikationen zeigen, daß für derartige desalkylierende Nitrosierungen drastische Reaktionsbedingungen (im Syntheselabor) notwendig sind. Insbesondere sind dazu offenbar ein saures Milieu und ein erheblicher Nitritüberschuß erforderlich. So werden z.B. für die desalkylierende Nitrosierung von Trimethylamin folgende Reaktionsbedingungen angegeben: 0,5 m wäßrige Lösung des tertiären Amins, 2,5 m Säure (z.B. Essigsäure), 2 m Natriumnitrit, pH 3-6,5, erhöhte Temperatur (z.T.90°C) (siehe W.LIJINSKY et al., J.Natl.Cancer Inst.,49, S.1239 ff. (1972)).

Ähnlich drastische Reaktionsbedingungen wurden von P.A.S.SMITH und R.N.LOEPKY angewandt, um verschieden substituierte Tribenzylamine nitrosierend zu desalkylieren (siehe J.Amer.Chem.Soc.,89, S.1147 ff.(1967)): z.B. 3,49 g (0,01 m) tertiäres Amin, 70 ml Essigsäure, 20 ml einer 7,7 mol-Natriumnitrit-Lösung, 1 Stunde bei 90°C.

Sowohl während der Erarbeitung der TRGS 611 als auch später sind damalige führende Hersteller von tertiären Aminen (BASF AG, Hüls AG und Condea Chemie GmbH) befragt worden, ob unter üblichen Einsatzbedingungen wassergemischter Kühlschmierstoffe (KSS) eine NDELA-Bildung aus Triethanolamin (TEA) möglich sein könnte. Im Rahmen dieser Fragestellung waren von den Herstellern sowohl Laborversuche mit Triethanolamin bei erhöhter Temperatur (z.B. 100°C) als auch Praxisversuche mit TEA-haltigen wassergemischten KSS sowie Literaturrecherchen angestellt worden. Es gab keine Hinweise auf eine Bildung von NDELA aus TEA oder von Diethanolamin aus TEA unter üblichen Einsatzbedingungen wassergemischter KSS. Diese Frage wurde auch immer wieder mit Fachkollegen aus der KSS-Branche und den Berufsgenossenschaften diskutiert. Auch von dieser Seite hat es keine Hinweise gegeben, daß in einem wassergemischten KSS unter üblichen Einsatzbedingungen aus Triethanolamin NDELA oder Diethanolamin gebildet würde.

Der Einsatz von TEA in wassermischbaren bzw. wassergemischten KSS ist weit verbreitet. Die eindrucksvolle nachhaltige Reduzierung der NDELA-Konzentrationen in wassergemischten KSS und -in diesem Zusammenhang- in der Luft in Arbeitsbereichen in Deutschland seit Einführung der TRGS 611 wäre nicht möglich gewesen, wenn eine signifikante NDELA-Bildung aus TEA stattfände (siehe die repräsentativen, eine große Zahl von Proben einschließenden Messungen der Berufsgenossenschaften: D.BREUER, R. VAN GELDER, Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft, 61, S.49-55 (2001)).

Es kann folglich davon ausgegangen werden, daß kein signifikantes Risiko einer N-Nitroso-diethanolamin(NDELA)-Bildung aus Triethanolamin (TEA) unter üblichen Einsatzbedingungen wassergemischter KSS besteht.

Etwaige gezielte nitrosierende Desalkylierungen tertiärer Amine unter drastischen Reaktionsbedingungen im Syntheselabor sind nicht repräsentativ für die Bedingungen des Einsatzes von wassergemischtem KSS; sie sind damit auch nicht repräsentativ für die Bedingungen der Verwendung von tertiären Aminen (insbesondere von TEA) als Inhaltsstoffe von wassergemischtem KSS.

Triethanolamin ist in der Vergangenheit fälschlicherweise mit der Bildung von NDELA in Zusammenhang gebracht worden, weil (vor allem importierte) technische TEA-Qualitäten größere Anteile an Diethanolamin (bis zu 15 %) enthielten. Tatsächlich erfolgte in solchen Fällen und unter bestimmten Umständen die NDELA-Bildung aus dem als Nebenprodukt bzw. Verunreinigung anwesenden Diethanolamin. Deshalb heißt es in der TRGS 611, daß beim Einsatz technischer Qualitäten tertiärer Amine auf eine hohe Reinheit des Produktes zu achten ist. Erhebliche derartige Verunreinigungen von wassermischbaren KSS werden durch die TRGS 611 ausgeschlossen: das KSS-Konzentrat darf maximal 0,2 % an sekundären Aminen enthalten (siehe Nummer 3.2 der TRGS 611).

Entsprechende Qualitäten von Triethanolamin mit geringem Diethanolamin-Gehalt (typisch etwa 0,1 %, teilweise darunter) stehen in Deutschland bereits seit längerer Zeit zur Verfügung.