

(Aus dem Hygienischen Institut der Technischen Hochschule in Delft. [Direktor:  
Prof. Dr. *J. G. Sleafswijk*].)

## Gewerbehygienische Öluntersuchungen.

Von

Chem.-Ing. **J. E. Heesterman**,

Assistent am Institut.

Man hat öfters gesehen, daß in Fabriken und Gewerben, wo Arbeiter regelmäßig mit Öl, sei es fettes (pflanzliches oder tierisches) oder mineralisches Öl, in Berührung kommen, diese Berührung die Ursache von Hauterkrankungen sein kann, welche als Gewerbekrankheiten aufzufassen sind.

Wir können hier z. B. die folgenden Gewerbe nennen: Die Gewinnung, Verarbeitung (Destillation) und Reinigung von pflanzlichem oder tierischem Öl (Leinöl-, Salatöl-, Kerzen- und Seifefabriken). Ferner die Maschinenfabriken, wo besonders die Arbeiter, welche mit Drehen und Bohren beschäftigt sind, mit dem Öl in Berührung kommen, infolge des Spritzens der geölten Werkzeuge.

Die Erscheinungen, welche bei diesen Erkrankungen auftreten, sind Ausschlag, Comedonen, Ausfallen der Haare, Pusteln, Warzen. In schweren Fällen kann Krebs entstehen. Das Paraffin, das in den höheren Fraktionen der Destillation des rohen Erdöls vorkommt, wird hieraus durch Abkühlen und Filtrieren beseitigt. Das Paraffin ist unschädlich, die reizende Wirkung geht aus von dem übrigbleibenden unreinen Öl. Gerade die Arbeiter, die an den Filtrierpressen arbeiten, sind häufig solchen Affektionen ausgesetzt.

Die Erscheinungen sind beschränkt auf die Teile des Körpers, die mit dem Öl in Berührung kommen. Es können auch Körperstellen, die mit Kleidern bedeckt sind, erkranken, wenn die Kleider mit Öl durchtränkt sind.

In den letzten Kriegsjahren sind diese Erscheinungen in verschiedenen Ländern sehr in den Vordergrund getreten. Wahrscheinlich ist dies der weniger guten Reinigung des Öls zuzuschreiben, infolge des Mangels an Schwefelsäure. Weiter scheint auch die geringere Körperreinlichkeit infolge des Seifenmangels eine Rolle gespielt zu haben. Die Affektion fängt meistens an mit Entzündung der Haarfollikel und Talgdrüsen, unter Bildung von Mitessern (Comedonen). Öfters geht es nicht weiter und es wird dem keine Bedeutung beigelegt.

Ich möchte hier hinweisen auf die wichtigen Studien, die von *Uhlmann* (*Wiener Arbeiten aus dem Gebiete der Sozialen Medizin*, Heft 2) hierüber gemacht wurden. Dieser Untersucher behandelt jedoch nicht die chemischen Ursachen der reizenden Wirkung. *Weichardt* und *Apitzsch* besprechen gerade diese Seite der Sache ausführlich (*Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankh.* 85, 335). Sie kommen zu dem Resultat, daß die ungesättigten Verbindungen des Öls die Ursache der reizenden Wirkung sind, und gründen diese Meinungen auf die folgenden Tatsachen:

1. Durch verschiedene Oxydationsmethoden (Kaliumpermanganat und Salzsäure, Chlor, Chlorkalk) wird die reizende Wirkung aufgehoben.

2. Bei Behandeln des Öls mit starker Schwefelsäure wird Schwefeldioxyd entwickelt ( $\text{SO}_2$ ). Nachdem das Öl mit Wasser nachgewaschen ist, sind die reizenden Eigenschaften verschwunden.

Ich kann, auf Grund der von mir angestellten Versuche, die Meinung von *Weichardt* und *Apitzsch* im allgemeinen nicht teilen. Wohl ist es möglich, daß die reizenden Stoffe ungesättigte Verbindungen sind, aber dann geht die reizende Wirkung nicht aus von der Kohlenstoffdoppelbindung als solcher.

Die Ansicht, daß man aus der Entwicklung von Schwefeldioxyddämpfen bei der Behandlung mit Schwefelsäure auf ungesättigte Verbindungen schließen darf, ist falsch. Im allgemeinen werden ungesättigte Verbindungen von Schwefelsäure gerade nicht oxydiert, sondern sulfoniert und kondensiert zu Harzen u. dgl.

*Paul* und *Roth* (*Ber. d. Dtsch. Chem. Ges.* 42, 1541) geben an, daß sie die giftigen Eigenschaften vom Crotonöl durch Hydrieren aufheben konnten. Diese giftigen Eigenschaften waren aber von rein toxischem Charakter und nicht der ungesättigten Verbindung als solcher zuzuschreiben, denn weit mehr ungesättigte Öle sind viel weniger wirksam (z. B. Leinöl, Rüböl). Die Doppelbindung kann also wohl die giftigen Eigenschaften mancher Stoffe verstärken, bedingt aber diese Eigenschaften selbst nicht.

Bei meinen Versuchen verfuhr ich folgendermaßen: Eine Probe des Öls wurde bezüglich seiner reizenden Eigenschaften dadurch untersucht, daß bei einem Kaninchen (Albino) eine Stelle der Haut rasiert und dann diese rasierte Stelle während 1–2 Wochen täglich mit Öl eingerieben wurde. Auf diese Weise kann man an einem Kaninchen mehrere Proben zugleich ausführen und dann vergleichen. Man ist dadurch unabhängig von Zufälligkeiten des individuellen Tiers. Meistens wurde so die ursprüngliche Probe verglichen mit einer anderen Probe desselben Öls, nachdem dies irgendwie behandelt worden war. Diese Versuchsanordnung ist insofern besser wie das Aufstreichen des Öls auf die innere Seite des Ohres, als die Tiere die Ohren meistens durch

Lecken reinigen. Bei den rasierten Hautstellen ist dies weniger der Fall. Kommt es doch noch vor, dann kann man diesem Übel durch einen hölzernen Kragen vorbeugen.

Ich experimentierte mit folgenden Ölarten, von denen ich hier die chemische Analyse angebe:

Öl Nr.	Bezeichnung	Freie organ. Säure %	Jodzahl.	Fettes Öl %	Asphalt %	Dichte	Bre- chungs- index
I.	Schmieröl . . . . .	0,02 SO <sub>3</sub>	17,8	0,00	0,00	0,893	1,5031
Ia)	Schmieröl destilliert . . .	0,039 „	25,9	0,00	0,00	—	—
Ib)	Schmieröl dest. im Vakuum	0,033 „	14,2	0,00	0,00	—	—
II.	Bohröl . . . . .	0,15 „	88,45	100,0	—	0,935	—
III.	Leinöl . . . . .	0,00 „	182,4	100,0	—	—	—
IV.	Revolverbanköl <sup>1)</sup> . . . .	0,075 „	21,6	22,0	0,86	0,909	1,5021
V.	Revolverbanköl . . . . .	0,434 „	53,0	24,0	0,00	0,844	—
VI.	Heizöl . . . . .	0,040 „	31,0	0,00	10,6	—	—
VIa)	Dasselbe ohne Asphalt. . .	—	26,2	0,00	0,00	—	—
VIb)	10 proz. Lösung von Asphalt aus Heizöl in Paraffinum liquid. . . . .	—	7,3	—	10,0	—	—

Die Art und Weise, den Gehalt an freier Fettsäure durch Angabe des Gewichts der äquivalenten Menge Schwefeltrioxyd auszudrücken, ist in der Ölanalyse üblich. Mineralische Säure oder Alkali war in keiner der Ölproben nachzuweisen.

Die Jodzahl ist ein Maß für den Gehalt des Öls an ungesättigten Verbindungen; es ist nämlich die Menge Halogen, ausgedrückt in Grammen Jod, die von 100 g Öl aufgenommen wird.

Die verschiedenen Öle verhielten sich im Tierexperiment verschieden. Öl I war eines der stärkst wirkenden. Mit diesem Öl wurden die meisten Versuche gemacht.

Den Einfluß der verschiedenen Bestandteile der Öle untersuchte ich folgendermaßen:

#### *Ungesättigte Verbindungen.*

Von der Probe I wurden von 100 ccm 50 destilliert (Siedepunkt 320—380°). Das Destillat (Probe Ia) ist hellgelb, im Gegensatz zu der dunkeln Farbe des ursprünglichen Öls. Der Geruch ist viel unangenehmer geworden. Die Jodzahl ist viel höher.

Als ich dieselbe Fraktion im Vakuum (20 mm Quecksilberdruck) destillierte, waren die Eigenschaften des Öls ungefähr dieselben als die des obigen Destillats. Der einzige Unterschied ist der, daß die Jodzahl viel niedriger ist (14,2). Die Erklärung hierfür wäre folgende: Die ungesättigten Verbindungen sieden bei höherer Temperatur als die

<sup>1)</sup> Die Probe IV brachte neben freier organischer Säure noch 0,008% organische Sulfonsäure (ausgedrückt in % SO<sub>3</sub>).

übereinstimmenden gesättigten Verbindungen. Dadurch ist die erste Fraktion weniger ungesättigt als das ursprüngliche Öl.

Destilliert man aber ohne Vakuum, so trennt das Öl Wasserstoff ab und wird zum Teil ungesättigt, die Jodzahl steigt.

Bei dem Tierexperiment zeigten die beiden destillierten Öle gleich starke Wirkung, die stärker war als die des ursprünglichen Öls. Es stellte sich heraus, daß die reizende Wirkung durchaus nicht mit dem Gehalt an ungesättigten Verbindungen parallel geht, so daß diese nicht die Ursache der Wirkung sein können. (Wir hatten hier genau dasselbe Öl, nur die Ungesättigtheit war verschieden.) Dieses Resultat wurde bestätigt durch Versuche mit Ölen von stark ungesättigtem Charakter (Ölproben II und III, Jodzahl 88,5 und 182,4). Ihre Wirkung auf die Haut war ungefähr die gleiche wie bei Öl I.

Wenn die ungesättigten Verbindungen die Ursache der reizenden Wirkung wären, so müßte die Wirkung hier der Jodzahl etwa proportional, also 5- bzw. 11 mal so stark sein als bei Öl I. Dies ist durchaus nicht der Fall. Es ist zwar nicht gleichgültig, ob Öl II und III fette Öle sind und Öl I Mineralöl, aber wenn die Ungesättigtheit an sich die Wirkung verursacht, so müßte der Einfluß auf die Haut (der Jodzahl gemäß) ganz verschieden ausfallen und nicht, wie es sich gezeigt hat, ungefähr gleich sein.

#### *Gehalt an freier Säure.*

Der Gehalt an freier Säure ist ziemlich klein. Doch wäre es möglich, daß die Ursache der reizenden Wirkung hier zu suchen ist. Um dies zu entscheiden, machte ich vergleichende Versuche mit entsäuerten und nicht entsäuerten Ölen. Das Entsäuern geschah durch einstündiges Schütteln des Öls mit Natronlauge im Überschuß, dann mehrmaliges Auswaschen mit Wasser. In dieser Weise behandelte ich Öl Ib (0,033% freie Säure). Bei dem Tierversuch erwiesen sich die reizenden Eigenschaften als *nicht* verschieden, so daß also auch in dem Säuregehalt nicht die Ursache zu suchen ist.

Einen anderen Versuch machte ich mit Öl IV (22% fettes Öl), das weiter noch organische Sulfonsäure enthält. Die Sulfonsäure wird mit Wasser ausgewaschen, dann bleibt ein Gehalt von 0,11%  $\text{SO}_3$  an freier organischer Säure. Von dem Öl IVb wurden für den Tierversuch zwei Proben benutzt, eine entsäuerte und eine nicht-entsäuerte. Es war ein geringer Unterschied in der Wirkung zu sehen: das nicht-entsäuerte Öl war etwas stärker wirksam. Der Gehalt an freier organischer Säure hat hier also einen geringen Einfluß, ist aber nicht die Hauptursache. Bei einer dritten Ölprobe (Öl V, 24% fettes Öl, Jodzahl 53,0, freie Säure 0,43%) war kein Unterschied zu sehen zwischen entsäuertem und nichtentsäuertem Öl.

Der Gehalt an freier Säure kann also wohl einigen Einfluß haben, ist aber nicht die Hauptursache, wenigstens bei dem gewöhnlichen Gehalt an freier organischer Säure.

Eine andere Möglichkeit wäre die, daß die reizenden Eigenschaften bei den höheren Kohlenwasserstoffen selbst, dem Hauptbestandteil des Mineralöls, zu suchen sind. Dagegen sprechen die Versuche, welche ich unternahm mit Paraffinum liquidum. Dies ist ein sehr reines Präparat von höheren Kohlenwasserstoffen, das sich bei dem Tierversuch unschädlich zeigte. Die höheren Kohlenwasserstoffe selbst sind also in dieser Beziehung unwirksam. Auch andere Versuche führten zu demselben Resultat. — Ich reinigte das Öl Ib durch wiederholtes Behandeln mit starker Schwefelsäure während mehrerer Stunden und nachträgliches Waschen im Scheidetrichter. Bei dieser Behandlung werden alle Stoffe, welche nicht zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen gehören, größtenteils beseitigt. Hierbei wurde die Jodzahl auf 1,36 herabgesetzt, der unangenehme Geruch verschwand und die reizenden Eigenschaften auch. Dem übrigbleibenden Hauptbestandteil des Öls, den gesättigten Kohlenwasserstoffen, sind also keine reizenden Eigenschaften zuzuschreiben.

Um den Einfluß des Asphaltgehaltes zu bestimmen, nahm ich sehr asphaltreiches Öl (Heizöl Nr. VI). Heizöl ist das Residuum der Erdöldestillation und enthält alle hochmolekularen, kondensierten harz- und asphaltartigen Stoffe des Öls. Asphalt nennt man die benzinunlöslichen Bestandteile eines Mineralöls. Das Heizöl enthielt 10,6% Asphalt. In einer Probe des Öls wurde der Asphalt mit Benzin präcipitiert und abfiltriert. Durch Verdampfen des Benzins bekam ich asphaltfreies Heizöl (Ölprobe VIa). Von dem abfiltrierten Asphalt machte ich eine 10proz. Lösung in Paraffinum liquidum (Ölprobe VIb). Das ursprüngliche Öl war sehr viscos, das asphaltfreie weniger. Diese drei Präparate wurden am Tier versucht. Es stellte sich heraus, daß die 10proz. Asphaltlösung unschädlich war, während das asphaltfreie und das gewöhnliche Heizöl die Haut reizten, das gewöhnliche etwas stärker als das asphaltfreie.

Dieser Unterschied ist sehr gut aus dem Unterschied in der Viscosität der Ölproben zu erklären, da das viscosö Öl länger mit der Haut in Berührung bleibt.

Weiter war es vielleicht möglich, daß im Öl anwesende basische Verbindungen (Amine, Pyridinbasen usw.) den reizenden Einfluß ausübten. Ich habe das Öl I gewaschen mit verdünnter Salzsäure, die Säure neutralisierte ich und das neutrale wässrige Extrakt extrahierte ich weiter mit Äther. Der Äther verdampfte, ohne irgendeinen Rest zurückzulassen, es sind also *keine* basischen Verbindungen vorhanden (oder nur Spuren). Das Öl, das mit verdünnter Salzsäure extrahiert

war, verhielt sich im Tierversuch genau so wie das nichtextrahierte Öl. Die Ursache der reizenden Wirkung ist also auch hier in den basischen Verbindungen nicht zu suchen.

Durch Waschen des Öls mit Alkohol waren die reizenden Eigenschaften ebensowenig zu beseitigen, was wieder im Tierversuch sich herausstellte.

Resümiert finden wir, daß die reizenden Eigenschaften des Öls beigemischten Stoffen zuzuschreiben sind, die

1. durch Schwefelsäure gelöst und entfernt werden,
2. nicht basischer Natur sind,
3. nicht saurer Natur sind,
4. zu den mehr flüchtigen Bestandteilen des Öls gehören,
5. keine Asphaltstoffe sind.

Die reizenden Eigenschaften sind nicht den ungesättigten Verbindungen als solchen zuzuschreiben.

Freie organische Säure kann einen geringen Einfluß haben, doch sind die Säuregehalte, wie sie in den üblichen Ölen meist vorkommen, nicht sehr wichtig in dieser Hinsicht.

Reinigung der Maschinenöle mit Schwefelsäure und Natronlauge ist also für die Praxis das beste Mittel, schädlichen Einwirkungen auf die Haut vorzubeugen.

---