

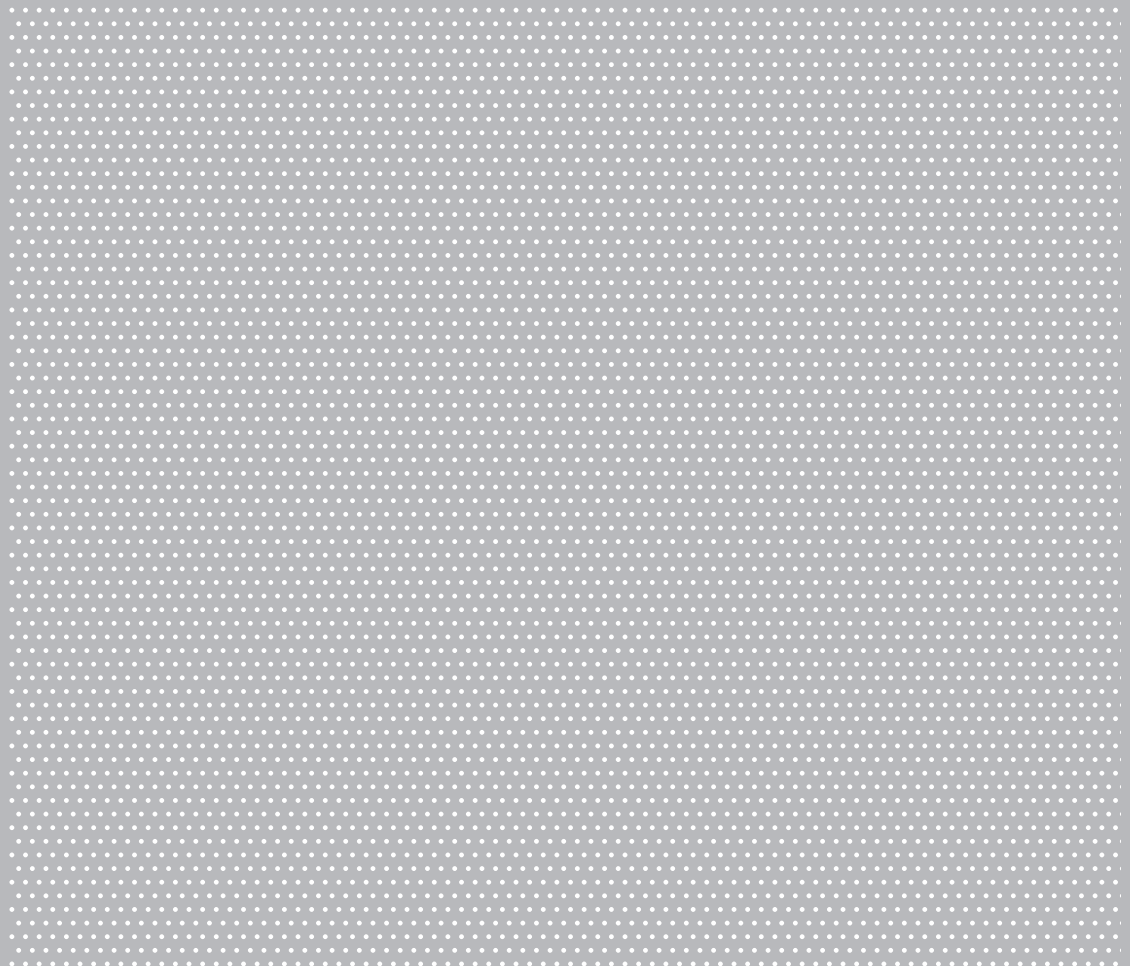
1/2014

BK-Report

Aromatische Amine

Eine Arbeitshilfe in
Berufskrankheiten-Feststellungsverfahren

– Report der Unfallversicherungsträger und des IFA –



Autoren: Karl-Heinz-Bedemann, Maren Beth-Hübner, Bernhard Brand, Thomas Brock, Harald Erhard,
Reinhard Holtstraeter, Peter Kredel, Klaus Münch, Harald Wellhäußer
Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie

Udo Eickmann
Berufsgenossenschaft Gesundheitsdienst und Wohlfahrtspflege

Gerhard Lindner, Elfi Teich
Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft

Hans-Peter Fröhlich
Berufsgenossenschaft Handel und Warendistribution

Werner Kraus, Uwe Pucknat, Johannes Schulze
Berufsgenossenschaft Holz und Metall

Margret Böckler, Lothar Neumeister, Jens Seibel
Berufsgenossenschaft Elektro Textil Energie Medienerzeugnisse

Matthias Weigl
Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gastgewerbe

Dirk Dahmann
IGF – Institut für Gefahrstoff-Forschung der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie

Thomas Brüning, Heiko U. Käfferlein, Dirk Taeger, Tobias Weiß
Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung,
Institut der Ruhr-Universität Bochum (IPA)

Karin Praefke
Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e. V. (DGUV), Abteilung Versicherung und Leistungen

Helmut Blome, Norbert Lichtenstein, Wolfgang Pflaumbaum
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA)

Herausgeber: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e. V. (DGUV)
Mittelstr. 51
10117 Berlin
Telefon: 030 288763800
Telefax: 030 288763808
Internet: www.dguv.de
E-Mail: info@dguv.de

ISBN: 978-3-86423-107-0

Kurzfassung

Aromatische Amine – Eine Arbeitshilfe in Berufskrankheiten-Ermittlungsverfahren

Bei der technischen Anamnese in Ermittlungsverfahren zur Berufskrankheit 1301 „Schleimhautveränderungen, Krebs oder andere Neubildungen der Harnwege durch aromatische Amine“ sieht sich der Bearbeiter in der Regel mit einer Reihe von Problemen konfrontiert. Die Recherche erstreckt sich wegen der langen Latenzzeiten (bis zu mehreren Jahrzehnten) auf lang zurückliegende Tätigkeiten. Krankheitsauslösende Agenzien sind einzelne oder mehrere chemische Substanzen aus der Stoffklasse der aromatischen Amine, häufig mit synonymen Bezeichnungen, oder der Stoffklasse der Azofarbstoffe. Beide Stoffgruppen kommen in einer Vielzahl von Branchen vor, die Anzahl der Expositionsdaten ist jedoch gering. Dieser Report versucht, die derzeit vorliegenden Erkenntnisse für alle bekannten betroffenen Branchen zusammenzufassen. Er gliedert sich in allgemeine, branchenübergreifende und branchenspezifische Kapitel. Die allgemeinen Abschnitte erläutern die chemischen Strukturen und geben Identifizierungshilfen mittels synonymen

Bezeichnungen sowie Informationen über chemische und physikalische Eigenschaften. Für Azofarbstoffe sind Angaben zur Definition, Einteilung, Herstellung und zum Abbau zu aromatischen Aminen zusammengestellt. Beiträge über gesetzliche Regelungen, wie Einstufung und Grenzwerte (beides mit historischer Entwicklung), sowie Verbote und Beschränkungen schließen sich an. Die branchenspezifischen Kapitel beschreiben Arbeits- und Verfahrensabläufe, identifizieren und benennen amin- und azofarbstoffhaltige Produkte, gegebenenfalls mit quantitativen Angaben zu Amingehalten. Weiterhin werden mögliche bzw. übliche Expositionsdauern abgeschätzt und Angaben zu infrage kommenden Hautkontakten gemacht. Wenn vorhanden, werden gemessene Luftkonzentrationen und Werte in biologischem Material angegeben. Beiträge zur Hintergrundbelastung, Analytik und zu statistischen Daten der Berufskrankheitenfälle runden den Report ab.

Abstract

Aromatic amines – A tool for investigation into cases of occupational diseases

During investigations into cases of occupational disease (BK No. 1301 concerning changes to the mucous membranes, cancer or other growths in the urinary tract caused by aromatic amines, the technical case history generally presents the case manager with a series of problems. Owing to the long latency period, which may amount to several decades, the investigation extends to tasks conducted a long time in the past. Agents triggering disease are single or multiple chemical substances from the substance category of aromatic amines, frequently with numerous names for the same substance, or from the substance category of the azo dyes. Substances in both categories are encountered in a number of sectors. The available exposure data are limited, however. This report will attempt to summarize the findings currently available for all known affected sectors. It is divided into general, cross-sector and sector-specific chapters. The general sections explain the chemical structures and provide aids to identification in the form of synonyms and

information on the chemical and physical properties. For azo dyes, the report compiles information regarding their definition, classification and manufacture, and their degradation to aromatic amines. This is followed by articles on statutory provisions such as those governing classification and limit values (with the historical development in both cases), prohibitions and restrictions. The sector-specific chapters describe work procedures and industrial processes, and identify and name products containing amines and azo dyes, where applicable with quantitative information on amine contents. In addition, possible/usual durations of exposure are estimated, and information provided on relevant forms of skin contact. If available, measured atmospheric concentrations and values in biological material are stated. Articles on background contamination, analysis and statistical data from the cases of formally recognized occupational disease complete the report.

Résumé

Amines aromatiques – Un outil d'investigation des maladies professionnelles

Lorsqu'elle procède à l'anamnèse technique dans le cadre d'investigations relatives à la maladie professionnelle 1301 « Altérations des muqueuses, cancer ou autres néoplasies des voies urinaires par des amines aromatiques », la personne chargée du dossier est en général confrontée à toute une série de problèmes. Du fait des longues périodes latentes pouvant s'étendre sur plusieurs décennies, les recherches ont trait à des activités qui remontent à des époques très anciennes. Les agents pathogènes sont une ou plusieurs substances chimiques de la classe des amines aromatiques, désignées souvent par des synonymes, ou de la classe des colorants azoïques. Bien que les substances de ces deux groupes soient utilisées dans de nombreuses branches, on ne dispose que de peu de données concernant l'exposition à ces produits. Nous avons essayé de rassembler les connaissances disponibles actuellement pour toutes les branches concernées connues dans ce compte rendu, qui comprend des chapitres généraux, des chapitres valables pour plusieurs branches et des chapitres spécifiques à une branche. Les chapitres généraux traitent des structures chimiques, proposent des aides à l'identification au moyen de

synonymes et contiennent des informations sur les propriétés chimiques et physiques. Pour les colorants azoïques, nous avons rassemblé des indications concernant leur définition, leur classification, leur fabrication et leur décomposition en amines aromatiques. Suivent des informations sur les dispositions légales, telles que classification et valeurs limites (avec évolution historique dans les deux cas), ainsi que sur les interdictions et les limitations. Dans les chapitres spécifiques à une branche sont décrits l'organisation du travail et les procédés mis en œuvre, sont identifiés et mentionnés les produits contenant des amines et des colorants azoïques, le cas échéant avec des indications quantitatives concernant les taux d'amines. En outre, des durées d'exposition possibles ou usuelles sont estimées et des indications sur les contacts avec la peau entrant en ligne de compte sont données. Les concentrations dans l'air mesurées et les valeurs mesurées dans le matériel biologique sont indiquées, dans la mesure où elles sont disponibles. Des informations sur la pollution de l'environnement, les techniques d'analyse et les données statistiques de cette maladie professionnelle complètent le compte rendu.

Resumen

Aminas aromáticas

– Una ayuda en el curso del procedimiento de determinación de la enfermedad ocupacional

A la hora de realizar la anamnesis técnica en el curso del procedimiento de determinación de la enfermedad ocupacional 1301 “Alteraciones de las mucosas, cáncer y otras neogénesis de las vías urinarias a causa de aminas aromáticas” la persona responsable se enfrenta por regla general a toda una serie de problemas. La investigación se extiende, debido a los prolongados periodos latentes de hasta varias décadas, a actividades datadas de hace mucho tiempo. Los agentes que desencadenan la enfermedad están constituidos por sustancias químicas diversas o aisladas, derivadas de la clase de sustancias de las aminas aromáticas, que presentan a menudo designaciones sinónimas, o bien de la clase de sustancias de los azocolorantes. Ambos grupos de sustancias se hallan en un gran número de sectores, no obstante, el número de los datos de exposición es mínimo. Este informe se ha concebido para resumir los conocimientos disponibles en la actualidad en relación con todos los sectores conocidos. Se divide en capítulos generales, intersectoriales y específicos del sector. En los apartados generales se exponen las estructuras químicas y facilitan una serie de

instrumentos auxiliares para la identificación a través de designaciones sinónimas, así como acerca de propiedades químicas y físicas. Para los azocolorantes se han recopilado datos referentes a la definición, división, producción y degradación en aminas aromáticas. Se incorporan artículos sobre regulaciones legales, como clasificación y valores límite (ambas con evolución histórica), así como prohibiciones y restricciones. Por una parte, los capítulos específicos del sector describen las etapas de trabajo y de procedimiento así como, por otra parte, identifican y nombran los productos que contienen aminas y azocolorantes, en caso necesario, con datos cuantitativos sobre el contenido de aminas. Además, se evalúan las duraciones de exposición posibles o habituales y nombran datos sobre los contactos cutáneos que vienen al caso. Si estuvieran disponibles, se indican las concentraciones de aire medidas y los valores en material biológico. Para completar el informe se han agregado artículos sobre la carga de fondo, así como incluido la analítica y los datos estadísticos de los casos de la enfermedad ocupacional.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
2	Allgemeine Informationen zu aromatischen Aminen	13
2.1	Struktur und Bezeichnungen	13
2.2	Physikalische und chemische Eigenschaften sowie Bildung aus anderen chemischen Stoffen.....	16
3	Allgemeine Informationen zu Azofarbstoffen	19
3.1	Definition	19
3.2	Einteilung von Azofarbstoffen (Colour Index).....	20
3.3	Herstellung von Azofarbstoffen	21
3.4	Abbau von Azofarbstoffen zu aromatischen Aminen.....	22
3.5	Hautgängigkeit und Bioverfügbarkeit von Azofarbstoffen	22
3.6	Vermarktung krebserzeugender Azofarbstoffe.....	22
3.7	Azopigmente.....	23
4	Gesetzliche Regelungen zu aromatischen Aminen	27
4.1	Einstufung – Historische Entwicklung des Regelwerkes.....	27
4.2	Verbote und Beschränkungen.....	30
4.3	Beurteilungsmaßstäbe für die inhalative Exposition.....	31
4.4	Auslösung arbeitsmedizinischer Vorsorgeuntersuchungen	33
4.5	Regelungen in der DDR	33
5	Gesetzliche Regelungen zu Azofarbstoffen	37
5.1	Einstufung.....	37
5.2	Weitere Regelungen zu Azofarbstoffen	37
6	Allgemeine Vorbemerkungen zu den Kapiteln 7 bis 20	41
7	Chemische Industrie – Herstellung, Abfüllen und Weiterverarbeitung von Aminen	43
7.1	3,3'-Dichlorbenzidin (CAS-Nr. 91-94-1)	43
7.2	4,4'-Diaminodiphenylmethan (CAS-Nr. 101-77-9)	43
7.3	4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin) (CAS-Nr. 101-14-4)	44
7.4	o-Toluidin (CAS-Nr. 95-53-4).....	44
7.5	2,4-Toluylendiamin (CAS-Nr. 95-80-7)	44
7.6	2-Amino-4-nitrotoluol (CAS-Nr. 99-55-8).....	45
7.7	Auramin (CAS-Nr. 492-80-8)	45
7.8	3,3'-Diaminobenzidin (CAS-Nr. 91-95-2)	45
7.9	3,3'-Dimethoxybenzidin (CAS-Nr. 119-90-4).....	46
7.10	3,3'-Dimethylbenzidin (CAS-Nr. 119-93-7)	46
7.11	p-Kresidin (CAS-Nr. 120-71-8)	46
7.12	p-Chloranilin (CAS-Nr. 106-47-8)	47
7.13	p-Toluidin (CAS-Nr. 106-49-0)	48
7.14	3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan (CAS-Nr. 838-88-0)	50
7.15	4,4'-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin) (CAS-Nr. 101-61-1)	50
7.16	o-Phenylendiamin (CAS-Nr. 95-54-5)	50
7.17	4-Aminoazobenzol (CAS-Nr. 60-09-3)	52
7.18	m-Phenylendiamin (CAS-Nr. 108-45-2)	52
8	Gummiindustrie	55
8.1	Allgemeines	55
8.2	Aromatische Amine in Alterungsschutzmitteln	55
8.3	Aromatische Amine aus Vulkanisationsbeschleunigern.....	57
8.4	Zusammenfassung.....	58
9	Kohle, Erdöl, Holz und Folgeprodukte	61
9.1	Steinkohle.....	61
9.2	Braunkohle	65

9.3	Bitumen	65
9.4	Holz	65
10	Synthetische organische Farbstoffe	67
10.1	Vorbemerkungen	67
10.2	4-Aminodiphenyl.....	68
10.3	2-Naphthylamin	68
10.4	1-Naphthylamin	70
10.5	Benzidin	71
10.6	4-Chlor-o-toluidin	74
10.7	o-Toluidin	75
10.8	Exposition.....	76
11	Bauindustrie	79
11.1	Dachdecker und Bauwerksisolierer	79
11.2	Korrosionsschutz und Stahlwasserbau	80
11.3	Feuerungsbau	81
11.4	Malerhandwerk	83
11.5	Holzschutz	90
11.6	Schornsteinfeger.....	91
11.7	Kampfmittelbeseitigung und Sanierung von Rüstungsaltslasten	92
11.8	Parkettleger	95
11.9	Straßenbau	95
11.10	Säureschutzbau und Beschichtungsarbeiten	97
11.11	Fliesenleger.....	98
11.12	Teer-Altmaterial	98
12	Schreiner- und Tischlerhandwerk	101
12.1	Einleitung.....	101
12.2	Holzbeizen – Inhaltsstoffe und Rezepturen	101
12.3	Praktische Durchführung von Holzbeizungen	106
12.4	Expositionsbeschreibung	107
13	Metallindustrie	109
13.1	Gießereien	109
13.2	Rissprüfungen im Farbeindringverfahren	111
13.3	Thermische Bearbeitung polyurethanbeschichteter Bleche	112
13.4	Farben und Lacke	112
13.5	Aromatische Amine und Azofarbstoffe in Mineralölprodukten	112
13.6	Aluminiumherstellung nach dem Söderberg-Verfahren.....	114
13.7	Modellbau in Gießereibetrieben	115
14	Textil- und Bekleidungsfertigung.....	117
14.1	Textilveredelungsindustrie (Färberei, Druckerei).....	117
14.2	Kürschnerhandwerk	118
15	Druckindustrie	119
15.1	Einleitung.....	119
15.2	Druckverfahren und deren Farbsysteme	119
15.3	Pigmente in Druckfarben – Gesamtschau	120
15.4	Pigmente in Druckfarben auf der Basis von Aminen der Kategorie 1 oder 2.....	120
15.5	Gesetzliche Grundlagen für spezielle Anwendungen	121
15.6	Echtheit und Stabilität von Pigmenten	121
15.7	Vorkommen aromatischer Amine in Hilfsstoffen in der Druckindustrie.....	122
15.8	Zusammenfassung.....	122
16	Lederindustrie.....	125
16.1	Leder und Rauchwaren	125
16.2	Holzbeizen in der Polstermöbelindustrie	127
16.3	Aromatische Amine bei der Herstellung von Gummi und Kunststoff.....	127

16.4	Arbeitsplatzmessungen.....	127
16.5	Ermittlung bei angezeigten Berufskrankheiten.....	128
17	Friseurhandwerk	131
17.1	Verwendung aromatischer Amine in Friseurchemikalien.....	131
17.2	Arbeitstechnische Rahmenbedingungen und Exposition beim Umgang mit Haarfärbemitteln, die aromatische Amine enthalten.....	132
17.3	Bewertung der beruflichen Exposition gegenüber Haarfarben	133
17.4	Vorgehensweise im Falle von Berufskrankheiten-Verfahren bei Friseuren	133
18	Feuerfestindustrie	135
18.1	Feuerfestmaterialien	135
18.2	Produktion von Feuerfestmaterialien	135
18.3	Teer- und teerpechgebundene Feuerfestmaterialien.....	135
19	4,4'-Diaminodiphenylmethan als Härter und Vernetzer für Epoxidharzformulierungen	137
20	Gastronomiebetriebe	139
21	Hintergrundbelastung	141
22	Auswertung der „Datensammlung DDR-Produkte“ der BAuA.....	143
23	Analytik	145
23.1	Aromatische Amine in Luft.....	145
23.2	Azofarbstoffe.....	146
23.3	Aromatische Amine in biologischem Material (Biomonitoring)	146
23.4	Grundlagen der Verfahren zur Bestimmung aromatischer Amine im Urin	146
23.5	Grundlagen der Verfahren zur Bestimmung der Hämoglobinaddukte.....	146
24	Statistische Daten der Berufskrankheitsfälle.....	149

1 Einleitung

„Schleimhautveränderungen, Krebs oder andere Neubildungen der Harnwege durch aromatische Amine“ können als Berufskrankheit seit 1937 anerkannt werden. Nach dem Merkblatt zur BK 1301 von 1963 [1] und einer ergänzenden wissenschaftlichen Stellungnahme aus dem Jahr 2011 [2] sind fünf aromatische Amine – Benzidin, 2-Naphthylamin, 4-Aminobiphenyl, 4-Chlor-o-toluidin und o-Toluidin – geeignet, Blasenkrebs auszulösen. Nach den Krebserkrankungen durch Asbest und ionisierende Strahlen liegt die BK 1301 für den Zeitraum von 1978 bis 2010 mit 1 945 anerkannten Fällen an dritter Stelle der beruflich verursachten Krebserkrankungen [3] (weitere statistische Daten siehe Kapitel 24).

Derzeit (Stand: Januar 2013) sind in Deutschland durch amtliche Vorschriften und das Regelwerk vier Amine (Benzidin, 2-Naphthylamin, 4-Aminobiphenyl, 4-Chlor-o-toluidin) als krebserzeugend für den Menschen (K1) eingestuft. Mehr als 20 weitere Amine fallen in die Gruppe K2 (krebserzeugend im Tierversuch). Darüber hinaus gilt eine Reihe von Aminen als krebserverdächtig (K3).

Eingestufte aromatische Amine wurden bzw. werden in verschiedenen Branchen verwendet, wie z. B. in der chemischen Industrie als Vorläufersubstanzen zur Herstellung von Azofarbstoffen oder Isocyanaten bzw. Polyurethanen, in Friseurchemikalien oder als Härter für Epoxidharze. Daneben spielen aromatische Amine als Bestandteile technischer Produkte wie Teer oder Pech eine Rolle. Auch die Bildung bei industriellen Prozessen ist möglich. Als Beispiel ist die Pyrolyse von Formenbindemitteln auf Polyurethanbasis in Gießereien (Cold-Box-Verfahren) zu nennen.

Bedeutung im Rahmen der BK 1301 kommt auch den Azofarbstoffen zu. Diese können nach Aufnahme in den Körper durch reduktive Spaltung aromatische Amine freisetzen. Azofarbstoffe, die hierbei potenziell in krebserzeugende aromatische Amine gespalten werden können, sind in gleicher Weise als krebserzeugend anzusehen wie die entsprechenden Amine selbst.

Literatur

- [1] Merkblatt zur BK 1301: Schleimhautveränderungen Krebs oder andere Neubildungen der Harnwege durch aromatische Amine. Bek. des BMA vom 12. 6. 1963. BArbBl. Fachteil Arbeitsschutz 1964, S. 129 f.
- [2] Wissenschaftliche Stellungnahme zur Berufskrankheit Nr. 1301. GMBL. (2011) Nr. 2, S. 18
- [3] Beruflich verursachte Krebserkrankungen. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin 2012

2 Allgemeine Informationen zu aromatischen Aminen

2.1 Struktur und Bezeichnungen

Als Amine bezeichnet man organische Stickstoffverbindungen, bei denen der Stickstoff über eine Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung mit ein, zwei oder drei organischen Resten verbunden ist. Je nach Anzahl der Reste nennt man die Amine primär, sekundär oder tertiär (Abbildung 2.1).

Ist der Stickstoff direkt an einen aromatischen Ring gebunden, spricht man von aromatischen Aminen [1]. Einfachster Vertreter ist Anilin, ein weiteres Beispiel ist 2-Naphthylamin (Abbildung 2.2).

Amine, die zwar aromatische Strukturelemente enthalten, jedoch über einen aliphatischen Kohlenstoff an den Stickstoff gebunden sind, zählen nicht zu den aromatischen Aminen. Beispiele hierfür sind das Benzylamin oder m-Phenylbis(methylamin) (Synonym: Xylylendiamin), das in Härtern für Epoxidharze eingesetzt wird (Abbildung 2.3).

Ebenso sind heterocyclische aromatische Verbindungen (Heteroaromaten), bei denen ein oder mehrere Stickstoffatome in aromatische Ringsysteme eingebunden sind, keine aromatischen Amine. Beispiele sind Pyridin, Chinolin und Indol (Abbildung 2.4).

Da die eingestuft aromatischen Amine häufig mehrere funktionelle Gruppen aufweisen, sind in vielen Fällen mehrere synonyme Bezeichnungen in Gebrauch. Eine Übersicht gibt Tabelle 2.1.

Abbildung 2.1:
Allgemeine Struktur von Aminen

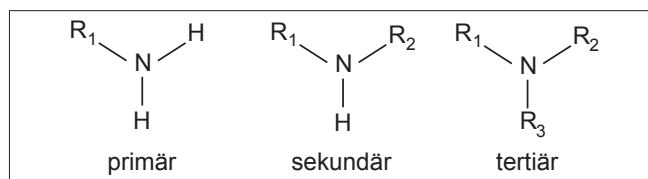


Abbildung 2.2:
Beispiele aromatischer Amine

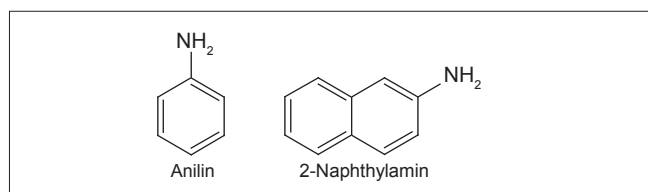


Abbildung 2.3:
Beispiele für aliphatische Amine mit aromatischen Strukturelementen

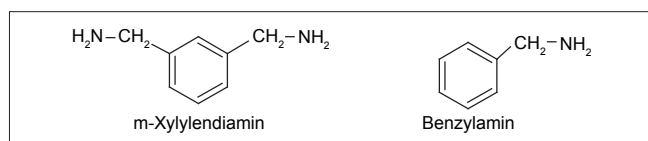


Abbildung 2.4:
Beispiele für aromatische Heterocyclen

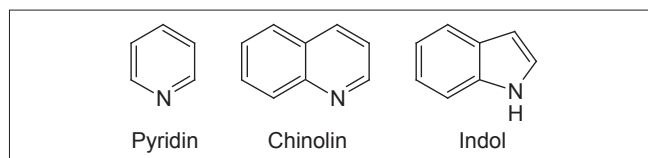


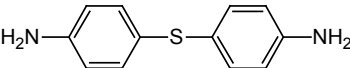
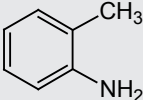
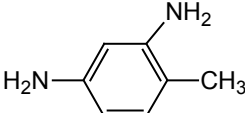
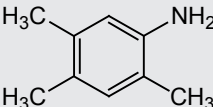
Tabelle 2.1:
Synonyme Bezeichnungen für krebserzeugende aromatische Amine

Amin	CAS-Nr.	Strukturformel	Synonyme
4-Aminoazobenzol	60-09-3		4-(Phenylazo)anilin 1-Amino-4-(phenylazo)benzol p-(Phenylazo)anilin AAB p-Aminodiphenylimid p-Phenylazophenylamin
2-Aminoazotoluol	97-56-3		4-Amino-2',3'-dimethylazobenzol 4-(o-Tolylazo)-o-toluidin
4-Aminobiphenyl	92-67-1		4-Aminodiphenyl p-Phenylanilin Biphenyl-4-ylamin p-Aminobiphenyl p-Aminodiphenyl 4-Biphenylamin Xenylamin

2 Allgemeine Informationen zu aromatischen Aminen

Amin	CAS-Nr.	Strukturformel	Synonyme
6-Amino-2-ethoxynaphthalin	293733-21-8		2-Amino-6-ethoxynaphthalin
4-Amino-3-fluorphenol	399-95-1		2-Fluor-4-hydroxyanilin 1-Amino-2-fluor-4-hydroxybenzol
Auramin	492-80-8		Auraminbase Auremine Tetramethyldiamino-diphenylacetimin Glauramin 4,4'-Imidocarbonylbis(N,N-dimethylanilin) 4,4'-Dimethylamino-benzophenonimid 4,4'-Carbonimidoylbis(N,N-dimethylanilin) Bis(p-(dimethylamino)phenyl)-methyleneimin
Benzidin	92-87-5		Benzidin-Base 4,4'-Diaminodiphenyl 4,4'-Diaminobiphenyl p,p'-Bianilin Paradiaminodiphenyl Biphenyl-4,4'-diyldiamin 4,4'-Bianilin 4,4'-Biphenyldiamin
4-Chloranilin	106-47-8		1-Amino-4-chlorbenzol p-Chloranilin (4-Chlorphenyl)amin
4-Chlor-o-toluidin	95-69-2		1-Amino-4-chlor-2-methylbenzol 4-Chlor-2-methylanilin 2-Amino-5-chlortoluol 5-Chlor-2-aminotoluol
N,N'-Diacetylbenzidin	613-35-4		N,N'-(1,1'-Biphenyl-4,4'-diyl)bisacetamid
2,4-Diaminoanisol	615-05-4		4-Methoxy-m-phenylendiamin 2,4-Diaminophenylmethylether 3-Amino-4-methoxyanilin 3-Amino-p-anisidin 2,4-Diamino-1-methoxybenzol 4-MMPD
3,3'-Diaminobenzidin	91-95-2		Biphenyl-3,3',4,4'-tetrayltetraamin 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl
4,4'-Diaminodiphenylmethan	101-77-9		DADPM DAPM Bis(p-aminophenyl)methan Dianilinmethan 4,4'-Methyldianilin Methylenbisanilin Bis(4-aminophenyl)methan DDM DDPM 4-(4-Aminobenzyl)anilin
3,3'-Dichlorbenzidin	91-94-1		4,4'-Diamino-3,3'-dichlorbiphenyl 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenyl o,o'-Dichlorbenzidin 3,3'-Dichlor-4,4'-biphenyldiamin 3,3'-Dichlorbiphenyl-4,4'-diamin DCB

Amin	CAS-Nr.	Strukturformel	Synonyme
3,3'-Dimethoxybenzidin	119-90-4		o-Dianisidin 3,3'-Dimethoxybiphenyl-4,4'-diamin 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxybiphenyl
3,3'-Dimethylbenzidin	119-93-7		4,4'-Diamino-3,3'-dimethylbiphenyl 4,4'-Bis(o-toluidin) o-Tolidin 3,3'-Dimethylbiphenyl-4,4'-diamin 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenyl Bianisidin Diaminoditoly 4,4'-Di-o-toluidin 4,4'-Bi-o-toluidin
3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan	838-88-0		4,4'-Methylen-di-o-toluidin 4,4'-Methylenbis(2-methylanilin) Me-MDA MBOT Tolidinbase DADPM DAPM
4,4'-(4-Iminocyclohexa-2,5-dienylidenmethylen)-dianilin-hydrochlorid (Parafuchsin)	569-61-9		Parafuchsin C.I. Basic Red 9 4,4'-(4-Iminocyclohexa-2,5-dienyliden-methylen)-dianilinhydrochlorid
p-Kresidin	120-71-8		6-Methoxy-m-toluidin 5-Methyl-o-anisidin 3-Amino-4-methoxytoluol 2-Methoxy-5-methylanilin 1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol
2-Methoxyanilin	90-04-0		o-Anisidin 1-Amino-2-methoxybenzol 2-Methoxyphenylamin o-Aminoanisol 2-Aminoanisol o-Anisylamin o-Methoxyanilin 2-Anisidin
4,4'-Methylenbis-(2-chloranilin)	101-14-4		2,2'-Dichlor-4,4'-methylen-dianilin MOCA 4,4'-Diamino-3,3'-dichlordiphenylmethan Cl-MDA DACPM MBOCA
4,4'-Methylenbis-(N,N-dimethylanilin)	101-61-1		N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-methylen-dianilin 4,4'-Bis(dimethylamino)diphenylmethan N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan Tetramethyldiaminodiphenylmethan
Michlers Keton	90-94-8		4,4'-Bis(dimethylamino)-benzophenon N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diaminobenzophenon
2-Naphthylamin	91-59-8		beta-Naphthylamin 2-Aminonaphthalin BNA
4,4'-Oxydianilin	101-80-4		4,4'-Diaminodiphenylether Bis(p-aminophenyl)ether ODA Bis(4-aminophenyl)ether 4,4'-DADPE 4,4'-Diaminobiphenyloxid Oxybis(4-aminobenzol)
1,4,5,8-Tetraamino-anthracinon	2475-45-8		C.I. Disperse Blue 1

Amin	CAS-Nr.	Strukturformel	Synonyme
4,4'-Thiodianilin	139-65-1		Bis(4-aminophenyl)sulfid 4,4'-Diaminodiphenylsulfid 4,4'-Diaminodiphenylthioether
o-Toluidin	95-53-4		o-Aminotoluol o-Methylanilin 2-Methylanilin 2-Aminotoluol 1-Amino-2-methylbenzol o-Tolylamin
2,4-Toluylendiamin	95-80-7		4-Methyl-m-phenylendiamin 2,4-Tolamin 4-Methyl-1,3-phenylendiamin asym.-m-Toluylendiamin 2,4-Diaminotoluol 3-Amino-p-toluidin 1,3-Diamino-4-methylbenzol 2,4-TDA Toluol-2,4-diamin MTD
2,4,5-Trimethylanilin	137-17-7		1-Amino-2,4,5-trimethylbenzol (2,4,5-Trimethylbenzol)amin psi-Cumidin Pseudocumidin

2.2 Physikalische und chemische Eigenschaften sowie Bildung aus anderen chemischen Stoffen

Bei der Mehrzahl der aromatischen Amine handelt es sich um Feststoffe. Anilin, m-Toluidin, N-Methylanilin und N,N-Dimethylanilin sowie die als krebserzeugend eingestufteten Stoffe 2-Methoxyanilin und o-Toluidin sind unter Normalbedingungen flüssig. Physikalische Daten der als krebserzeugend eingestufteten Amine (K1 und K2) finden sich in Tabelle 2.2.

Die Basizität der aromatischen Amine ist gegenüber den aliphatischen wesentlich verringert. Dennoch können sie wasserlösliche Salze bilden, was man sich bei Mess- und Analyseverfahren zunutze machen kann.

Aromatische Amine können durch Luftsauerstoff oxidiert werden, sodass sie häufig durch Oxidationsprodukte verfärbt sind, obwohl die Reinsubstanzen in der Regel farblos sind. Die mehr oder weniger leichte Oxidierbarkeit kann bei der Messung von Luftkonzentrationen Schwierigkeiten bereiten.

Analog zu aliphatischen Aminen können sekundäre aromatische Amine beim gleichzeitigen Vorliegen von nitrosierenden

Agenzien (z. B. Stickoxide aus der Umgebungsluft) zu krebserzeugenden N-Nitrosaminen umgesetzt werden. Beispiele hierfür sind N-Methylanilin oder N-Ethylanilin, die in der Vergangenheit an Vulkanisations-Arbeitsplätzen als Abbauprodukte von Vulkanisationsbeschleunigern vorkamen.

Aromatische Amine können als Dämpfe oder Aerosole über die Atemwege aufgenommen werden. Bei vielen dieser Stoffe kann auch die Hautresorption eine wichtige Rolle spielen (siehe Tabelle 2.2, „H“-Einstufung gemäß MAK- und BAT-Werte-Liste 2013).

Nach Anlage 2, Punkt 2.1, zur Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 401 ist für die gesamte Gruppe der aromatischen Amine „erfahrungsgemäß von einer gesundheitsschädigenden Wirkung bei Hautaufnahme auszugehen“.

Über das Vorkommen aromatischer Amine in der Natur liegen keine Erkenntnisse vor. Sie können allerdings aus Naturstoffen bei Schwelbränden oder Verbrennungsprozessen unter Sauerstoffmangel (z. B. Kokereien oder Nebenstromrauch bei Zigaretten) ungewollt gebildet werden.

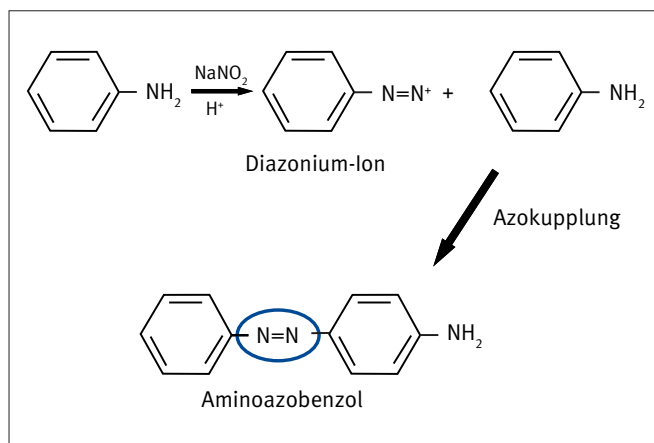
Primäre aromatische Amine können durch Azokupplung in Azoverbindungen überführt werden (Abbildung 2.5).

Tabelle 2.2:
Physikalische Daten krebserzeugender aromatischer Amine

Amin	CAS-Nummer	Festpunkt in °C	Siedepunkt in °C bei 1 013 hPa	Dampfdruck in hPa bei 20 °C	Kennzeichnung als haut-gängig*
4-Aminoazobenzol	60-09-3	127	> 360	0,004 (90 °C)	
2-Aminoazotoluol	97-56-3	102		10 ⁻⁶	H
4-Aminobiphenyl	92-67-1	55	302	20 (191 °C)	H
Auramin	492-80-8	136			H
Benzidin	92-87-5	127	402 (987 hPa)		H
4-Chloranilin	106-47-8	70	232	0,065	H
4-Chlor-o-toluidin	95-69-2	30	241	23 (130 °C)	H
N,N'-Diacetylbenzidin	613-35-4	316			H**
2,4-Diaminoanisol	615-05-4	67			H
3,3'-Diaminobenzidin	91-95-2	180			
4,4'-Diaminodiphenylmethan	101-77-9	92	398	0,06	H
3,3'-Dichlorbenzidin	91-94-1	132		6 · 10 ⁻⁹	H
3,3'-Dimethoxybenzidin	119-90-4	137			
3,3'-Dimethylbenzidin	119-93-7	129	300		
3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan	838-88-0	155	230 (11 hPa)	10 (180 °C)	H
4,4'-(4-Iminocyclohexa-2,5-dienylidenmethylen)dianilin-hydrochlorid (Parafuchsin)	569-61-9	250			
p-Kresidin	120-71-8	50	235	31 (146 °C)	
2-Methoxyanilin	90-04-0	5	225	0,05	H
4,4'-Methylenbis(2-chloranilin) (MOCA)	101-14-4	110	202 bis 214 (0,04 hPa)	0,0017 (60 °C)	H
4,4'-Methylenbis-(N,N-dimethylanilin)	101-61-1	90	390	0,13 (156 °C)	
Michlers Keton	90-94-8	172	> 360		
2-Naphthylamin	91-59-8	110	306	0,007	H
4,4'-Oxydianilin	101-80-4	187	> 300	0,059	H**
4,4'-Thiodianilin	139-65-1	108			
o-Toluidin	95-53-4	-16	200	0,18	H
2,4-Toluylendiamin	95-80-7	99	285	< 0,01	H
2,4,5-Trimethylanilin	137-17-7	68	234	0,4 (50 °C)	H

* MAK-Werte-Liste 2013; ** EU-Einstufung

Abbildung 2.5:
Bildung von Azoverbindungen aus primären aromatischen Aminen



Zu den wirtschaftlich bedeutsamen Azoverbindungen gehören Azofarbstoffe, die in Azofarbstoffe und Azopigmente unterteilt werden. Aus Azofarbstoffen können im Gegensatz zu Pigmenten auf der Haut und im menschlichen Körper reaktiv aromatische Amine abgespalten werden (siehe hierzu Abschnitt 3.5).

Aromatische Amine können auch durch Hydrolyse aromatischer Isocyanate infolge von Luftfeuchtigkeit entstehen. Beispielsweise können sich aus den aromatischen Isocyanaten 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat und 1,5-Naphthylendiisocyanat, die zur Polyurethan-Herstellung verwendet werden, die aromatischen Amine 2,4- und 2,6-Toluylendiamin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 1,5-Diaminonaphthalin bilden. Dieser Umwandlungsprozess der aromatischen Isocyanate in aromatische Amine findet gegen Ende der Aushärtphase statt und ist nur eine Nebenreaktion. Die Hauptreaktion ist die Bildung des Polyurethans aus dem Polyalkohol und dem aromatischen Isocyanat. Zu beachten ist auch,

2 Allgemeine Informationen zu aromatischen Aminen

dass die einzuhaltenden Arbeitsplatzgrenzwerte für Isocyanate im ppb-Bereich liegen, sodass entstehende Amine, z. B. in der Gasphase über einem Reaktionsgemisch, letztlich im Konzentrationsbereich ubiquitär vorkommender Noxen liegen.

Darüber hinaus können auch aromatische Nitroverbindungen zu einer (inneren) Belastung mit aromatischen Aminen beitragen, da aromatische Nitroverbindungen nach Aufnahme in den Körper zu einem gewissen Anteil zu ihren Aminoanaloga verstoffwechselt werden können. Als Beispiel sei der Sprengstoff 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) genannt, der beim Menschen unter anderem zu 4-Amino-2,6-dinitrotoluol metabolisiert wird und die für aromatische Amine typischen Hämoglobinaddukte in Form von Sulfin säureamiden bildet (siehe Abschnitt 11.7).

Literatur

- [1] *Morrison, R. T.; Boyd, R. N.: Organic Chemistry. 10. Aufl. S. 718 ff. Allyn and Bacon, Boston 1971*

3 Allgemeine Informationen zu Azofarbstoffen

Die Geschichte der Azofarbstoffe reicht zurück bis ins Jahr 1858, als *Peter Gries* bei der Behandlung von 2-Amino-4,6-dinitrophenol mit nitrosen Gasen die Diazotierungsreaktion entdeckte. Der erste Azofarbstoff, das Chrysoidin, wurde 1875 von *Caro* und *Witt* hergestellt [1]. Schon bald darauf hat die Farbenindustrie weitere Azofarbstoffe synthetisiert, wie das Kongorot im Jahre 1884.

im Anwendungsmedium praktisch unlöslich sind, und lösliche Azofarbstoffe. Bei letztgenannten unterscheidet man zwischen wasserlöslichen (hydrophilen) und in organischen Lösemitteln löslichen (lipophilen) Azofarbstoffen (Abbildung 3.2) [2].

3.1 Definition

Organische farbgebende Substanzen (Farbmittel), die zur Gruppe der Azofarbmittel gezählt werden, sind charakterisiert durch das Vorliegen von mindestens einem N=N-Strukturelement (Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung), der Azogruppe (Abbildung 3.1), die zwei aromatische Ringe direkt miteinander verbindet. Azofarbmittel werden unterteilt in Azopigmente, die

Abbildung 3.1:
Strukturformel des Azofarbstoffs C.I.
Direct Red 28

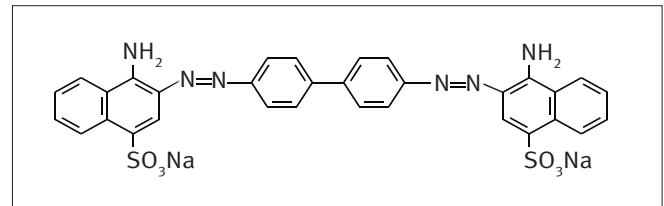
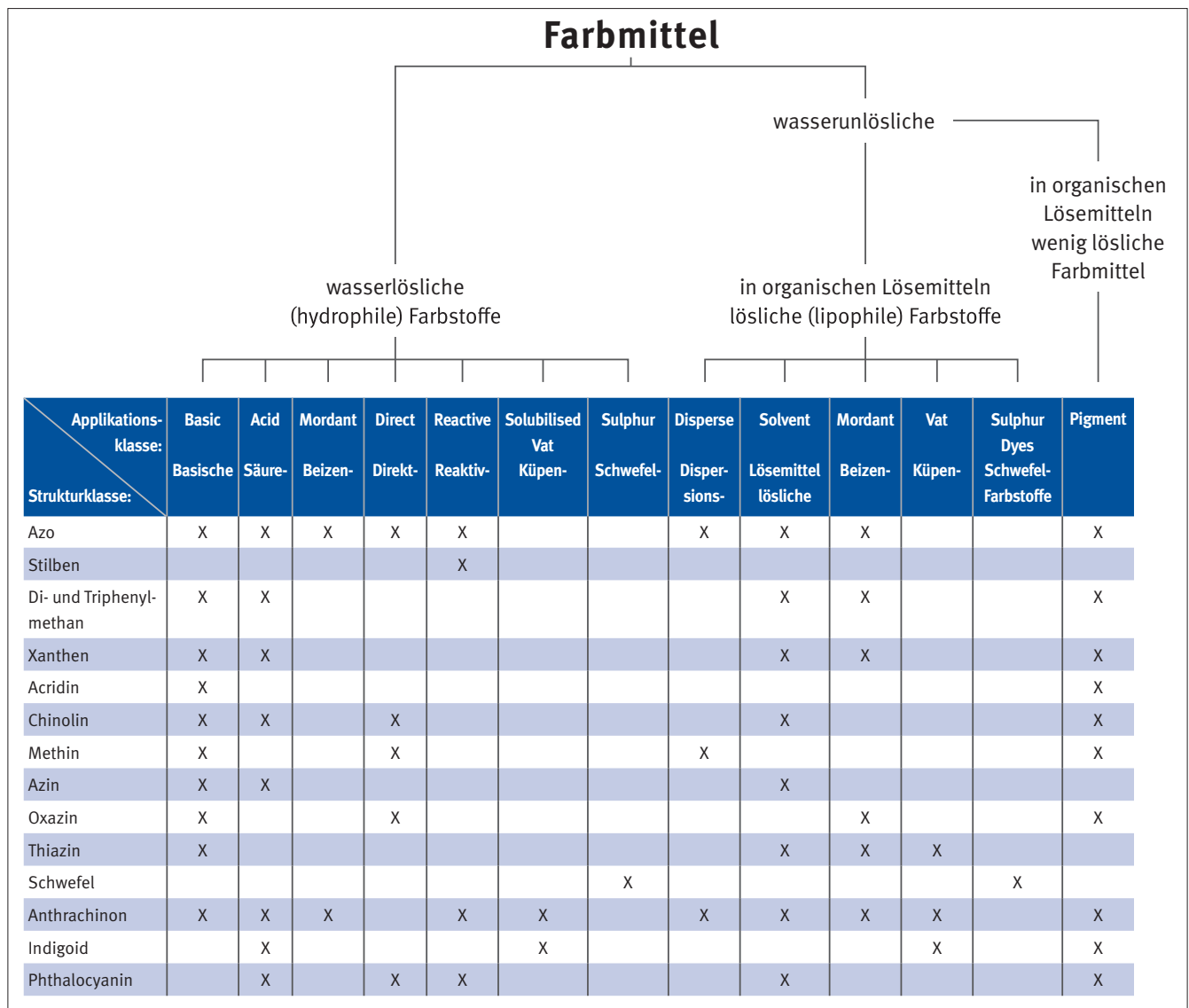


Abbildung 3.2:
Einteilung von Farbmitteln



3.2 Einteilung von Azofarbstoffen (Colour Index)

Azofarbstoffe können sowohl einfache als auch relativ komplizierte chemische Strukturen und Bezeichnungen aufweisen. Für den Anwender (Färbereien etc.) sind die chemische Struktur und der systematische Name eher unwichtig. Er benötigt zum jeweiligen Farbton Daten über Löslichkeit, Verträglichkeit mit anderen Stoffen, Lichtechtheit, Migrationsechtheit und dergleichen.

Azofarbmittel mit einer, zwei, drei, vier usw. Azogruppen bezeichnet man auch als Mono-, Dis-, Tris-, Tetrakis- usw. -azofarbstoffe bzw. -azopigmente. Azofarbstoffe mit mehr als drei Azobindungen werden auch Polyazofarbstoffe genannt. Ein Beispiel für einen Disazofarbstoff (zwei Azobindungen) ist der Farbstoff C.I. Direct Red 28 (Abbildung 3.1).

Azopigmente lassen sich analog zu den Azofarbstoffen aus einem primären aromatischen Amin als Diazokomponente und einer Kupplungskomponente herstellen. Mit der Wahl der Diazo-komponente und der Kupplungskomponente lässt sich steuern, ob bei der Synthesereaktion ein Azofarbstoff oder ein Azopigment entsteht.

3.2.1 Der „Colour Index“

Um Azofarbstoffe und andere Farbstoffe im Sprachgebrauch einfacher zu handhaben, geben die Society of Dyers and Colourists (SDC) und die American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC) das bereits 1924 entwickelte „Colour Index System“ heraus [3]. Im Colour Index System sind Azofarbstoffe und andere Farbstoffe gemäß ihrem chemischen Verhalten, vorwiegend aber nach ihrem Verwendungszweck und der Art, wie sie zum Einfärben benutzt werden, in Farbstofftypen eingeteilt. Den systematischen chemischen Namen von Azofarbstoffen und anderen Farbstoffen sind individuelle „Colour-Index-Nummern“ und/oder individuelle „Colour-Index-Namen“ zugeordnet.

Azofarbstoffe können folgenden Farbstofftypen angehören (siehe auch Abbildung 3.2):

1. Acid Dyes (Säurefarbstoffe, besitzen saure oder anionische Gruppen),
2. Azoic Diazo Components (Diazoniumsalze),
3. Basic Dyes (Basenfarbstoffe, besitzen basische oder kationische Gruppen),
4. Direct Dyes (Direktfarbstoffe, sog. Substantivfarbstoffe),
5. Disperse Dyes (Dispersionsfarbstoffe),
6. Leather Dyes (Lederfarbstoffe),
7. Mordant Dyes (Beizenfarbstoffe, insbesondere zum Färben von Textilien),

8. Solvent Dyes (Lösungsfarbstoffe; löslich in Lösungsmitteln, meist unlöslich in Wasser),
9. Reactive Dyes (Reaktivfarbstoffe, enthalten Molekülgruppen, die an textile Fasermaterialien binden),
10. Food Dyes (Lebensmittelfarbstoffe, eigentlich kein eigener Farbstofftyp. Es handelt sich um Farbstoffe von besonderer Reinheit, die anderen Farbstofftypen entstammen).

Auch Azopigmente und andere Pigmente sind im Colour Index System katalogisiert. Anstelle der Farbstofftypen „Acid“ oder „Solvent“ etc. erscheint der Begriff „Pigment“, dem der Name der Farbe dieses Pigments und eine individuelle Zahl angefügt wird, z. B. Pigment Red 41.

3.2.2 Colour-Index-Name (C.I. Generic Name)

Die aufgeführten Farbstofftypen bilden die Grundlage für die Colour-Index-Namen. Nach dem Colour-Index System erhalten schwarze (Azo)farbstoffe aus der Gruppe der Direktfarbstoffe (Direct Dyes) die Bezeichnung Direct Black inklusive einer individuellen Zahl, z. B. 38. Die Zahl 38 wird für einen schwarzen Direktfarbstoff nur dieses einzige Mal vergeben. Dieser Farbstoff trägt somit die Bezeichnung Direct Black 38.

Der systematische chemische Name für Direct Black 38 lautet:

4-Amino-3-[[4'-[(2,4-diaminophenyl)azo][1,1'-biphenyl]-4yl]azo]-5-hydroxy-6-(phenylazo)naphthalin-2,7-disulfonat, Dinatrium

Alle weiteren schwarzen Direktfarbstoffe bekommen andere Zahlen zugeteilt. Die Nummernvergabe erfolgt fortlaufend.

Für andersfarbige Direktfarbstoffe sowie für andere Farbstofftypen wird die Zahl 38 verständlicherweise ebenfalls verwendet. Beispielsweise existieren Direct Violet 38 und Direct Blue 38. Durch die Kombination aus Farbstofftyp, Farbe und Zahl zum „Colour-Index-Name“ ist im Zusammenspiel mit der Colour Index Number (C.I. Number) auch ein komplexer Farbstoff genau gekennzeichnet und somit nicht mit anderen Farbstoffen zu verwechseln.

In Abweichung von dieser Praxis hat man bis in die 1950er-Jahre einigen Farbstoffen als Colour-Index-Namen nur den Farbstofftyp-Namen ohne den Farbton und ohne Zahl zugeteilt und diesen Farbstofftyp-Namen um die individuelle Colour Index Number ergänzt, z. B. Acid Dye mit der Colour Index Number C.I. 22400. In diesem Fall ist aus dem Namen nur der Farbstofftyp ersichtlich, aber nicht, welche Farbe der Farbstoff trägt. Trotzdem lässt sich über die Colour Index Number eindeutig nachvollziehen, welcher Farbstoff zugrunde liegt.

Manche Farbstoffe haben nur einen Colour-Index-Namen mit Angabe der Farbe erhalten, aber keine C.I. Number, z. B. der Farbstoff Solvent Red 164.

3.2.3 Colour Index Number (C.I. Constitution Number)

Während aus dem Colour-Index-Namen der Farbstofftyp und in vielen Fällen zusätzlich die Farbe hervorgeht, ist für die Benutzer des Colour Index Systems daraus nicht ersichtlich, ob es sich um einen Vertreter aus der Gruppe der Triarylmethanfarbstoffe, der Azofarbstoffe, der Chinolinfarbstoffe oder um einen Farbstoff mit noch einem anderen chemischen Grundgerüst handelt. Diese Information vermag nur der Hersteller dem Colour-Index-Namen zu entnehmen. Über die Colour Index Number wird diese Information jedoch auch dem Verwender zugänglich.

Die Colour Index Number ist fünfstellig. Die ersten beiden Ziffern geben den Hinweis, welcher Farbstoffgruppe der betreffende Farbstoff zuzuordnen ist. Azofarbstoffe lassen sich an den Zahlen von 11000 bis 36999 erkennen.

Ob ein Farbstoff in den Colour Index aufgenommen wird und ob seine Struktur bekannt gegeben wird, liegt im Ermessen des Herstellers. Viele Farbstoffe haben die Produzenten nur nach der Systematik des Colour-Index-Namens veröffentlicht. Deren chemische Konstitution kennt nur der Hersteller, gegenüber der Öffentlichkeit wird die Konstitution dagegen geheim gehalten.

Neben der Klassifizierung von Farbstoffen nach dem Colour Index existiert mit der sog. Schulz-Nummer ein älteres, heute kaum noch benutztes System zur Erfassung von Farbstoffen.

3.3 Herstellung von Azofarbstoffen

Azofarbstoffe werden aus primären aromatischen Aminen hergestellt. Die Reaktion verläuft in zwei Stufen. Im ersten Schritt wird das aromatische Amin mit Natriumnitrit oder einem anderen nitrosierenden Agens in saurer Lösung umgesetzt. Dieser Prozess trägt den Namen Diazotierung und das als Ausgangsverbindung eingesetzte aromatische Amin bezeichnet man gemäß seiner Verwendung als **Diazokomponente**. Die im ersten Schritt gebildete **Diazoverbindung** (nicht zu verwechseln mit der **Diazokomponente**) ist eine Zwischenstufe, die direkt im zweiten Schritt mit einer zweiten Substanz, der **Kupplungskomponente**, zur Reaktion gebracht wird. Bei diesem chemischen Vorgang, der eigentlichen Azokupplung, entsteht der Azofarbstoff [1; 4]. Azofarbstoffe lassen sich demnach – schematisch betrachtet – durch reaktive Verknüpfung einer Diazokomponente mit einer Kupplungskomponente synthetisieren (siehe Abbildung 2.5).

Als Diazokomponenten sind aromatische Amine mit ein oder mit zwei Aminogruppen (Diamine) verwendbar. Die beiden Aminogruppen von Diaminen können gleichzeitig oder nacheinander diazotiert werden. Nach der ersten Variante lassen sich durch Kupplung auf zwei Moleküle der gleichen Kupplungskomponente symmetrisch gebaute Azofarbstoffe herstellen. Die zweite Variante ermöglicht stufenweise Kupplung auf zwei verschiedene Kupplungskomponenten und folglich die Synthese von nicht symmetrisch gebauten Azofarbstoffen. Die Diazotierung kann auch auf nur eine der beiden Aminogruppen von Diaminen beschränkt werden. Die Kupplungskomponenten besitzen je nach Molekülstruktur eine oder mehr kupplungsfähige Positionen. An

Kupplungskomponenten mit zwei reaktiven Positionen lassen sich zwei gleiche oder zwei verschiedene Diazo-Zwischenstufen kuppeln. Der jeweils entstandene Azofarbstoff enthält in Abhängigkeit von den gewählten Diazokomponenten, den Kupplungskomponenten und den Reaktionsbedingungen eine oder mehrere Azobindungen. Die meisten Azofarbstoffe besitzen eine Azobindung (Monoazofarbstoff), zwei Azobindungen (Disazofarbstoff) oder drei Azobindungen (Trisazofarbstoff). Azofarbstoffe mit mehr als drei Azogruppen sind in der Praxis ohne Bedeutung.

Die Diazokomponente kann neben der Aminogruppe oder den Aminogruppen weitere Substituenten wie die Nitrogruppe $-\text{NO}_2$, die Sulfonsäuregruppe $-\text{SO}_3\text{H}$, die Methylgruppe $-\text{CH}_3$, die Methoxylgruppe $-\text{OCH}_3$ oder ein Chloratom $-\text{Cl}$ am aromatischen Ringsystem tragen.

Als Kupplungskomponenten dienen meist aromatische Verbindungen mit ein oder zwei aromatischen Ringsystemen. Die Kupplungskomponenten tragen, ebenso wie die Diazokomponenten, einen oder mehrere Substituenten wie die Aminogruppe $-\text{NH}_2$, die Carbonsäuregruppe $-\text{COOH}$, die Sulfonsäuregruppe $-\text{SO}_3\text{H}$, die Methylgruppe $-\text{CH}_3$, die Hydroxylgruppe $-\text{OH}$ oder ein Chloratom $-\text{Cl}$ am aromatischen Ringsystem.

Die Kupplungskomponente kann demnach – wie die Diazokomponente – ein aromatisches Amin sein, muss es aber nicht. Es ist sogar möglich, einen Azofarbstoff aus einem einzigen aromatischen Amin, wie z. B. Anilin, herzustellen. Dabei übernimmt Anilin zuerst die Funktion einer Diazokomponente und wird zur Diazoniumverbindung (Diazonium-Ion) umgesetzt. Die Diazoniumverbindung kuppelt auf ein zweites Molekül Anilin, wobei p-Aminoazobenzol entsteht (siehe Abbildung 2.5).

Im Gegensatz zu den Aminogruppen der Diazokomponenten bleiben Aminogruppen von Kupplungskomponenten bei der Synthese von Azofarbstoffen unverändert, es sei denn, man unterzieht diese Aminogruppen aus der ehemaligen Kupplungskomponente von Azofarbstoffen anschließend einer weiteren Diazotierung. Da sich sowohl die Diazokomponente als auch die Kupplungskomponente variieren lassen, ergibt sich zur Produktion von Azofarbstoffen eine Fülle von Kombinationsmöglichkeiten.

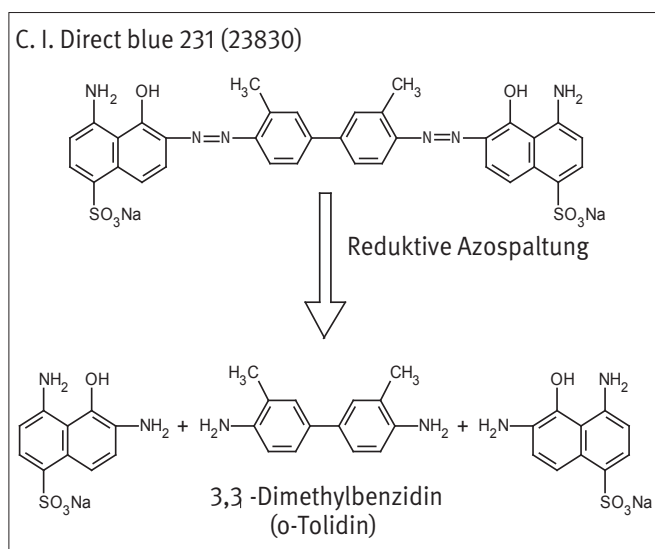
Die Substituenten am Azofarbstoffmolekül verleihen ihm Zusammenspiel mit den Azobindungen dem Azofarbstoff seinen charakteristischen Farbton. Von den Substituenten hängt außerdem ab, in welchem Medium der Azofarbstoff löslich ist. Azofarbstoffe mit Carbon- oder Sulfonsäuregruppen sind wasserlöslich, deren Natriumsalze meist ebenfalls. Aus wässrigen Azofarbstofflösungen lassen sich durch Zugabe von löslichen Salzen des Bariums, Strontiums oder anderer Metalle unlösliche Azofarbstoffsalze ausfällen. Die Bildung unlöslicher Azofarbstoffsalze wird als Verlackung bezeichnet. Diese Azofarbstoffsalze (Azofarblacke) sind nunmehr keine Azofarbstoffe, sondern Azopigmente [1].

Auch alle anderen farbigen, im Anwendungsmedium praktisch unlöslichen Azoverbindungen zählen zu den Azopigmenten.

3.4 Abbau von Azofarbstoffen zu aromatischen Aminen

Eine Spaltung der Azogruppe kann sowohl auf chemischem Wege beispielsweise mit Zink/Salzsäure oder mit Natrium-dithionit als auch durch Bakterien oder Enzymsysteme erfolgen (Abbildung 3.3). Eine Spaltung der Azobindung von Azofarbstoffen – und damit verbunden eine Freisetzung von primären aromatischen Aminen – ist somit im Prinzip auch im Organismus möglich, da sowohl hydrophile als auch lipophile Azofarbstoffe bioverfügbar sind. Ob dabei ein krebserzeugendes aromatisches Amin gebildet wird und ggf. welches, ist nicht von den Ausgangskomponenten bei der Azofarbstoffsynthese, sondern von der Struktur des vorliegenden Azofarbstoffs abhängig.

Abbildung 3.3:
Abbau von Azofarbstoffen durch reduktive
Spaltung der Azobindung



3.5 Hautgängigkeit und Bioverfügbarkeit von Azofarbstoffen

Lösliche Azofarbstoffe können sowohl über die Lunge, den gastrointestinalen Trakt als auch die Haut aufgenommen werden. Je nachdem, ob es sich um hydrophile (d. h. wasserlösliche) oder lipophile (d. h. fettlösliche) Azofarbstoffe handelt, werden sie jedoch auf unterschiedliche Art und Weise und unterschiedlich schnell resorbiert. Hydrophile Azofarbstoffe können bereits auf der Hautoberfläche in aromatische Amine zersetzt werden. Die freigesetzten aromatischen Amine auf der Haut können zusätzlich mit dem unveränderten Azofarbstoff über die Haut aufgenommen, d. h. resorbiert werden. Lipophile Azofarbstoffe werden dagegen überwiegend unverändert aufgenommen und erst innerhalb der Haut bzw. spätestens in der Leber reduktiv in die freien aromatischen Amine gespalten. Für die Aufnahme über den gastrointestinalen Trakt gilt das Analoge wie für die Haut mit dem Unterschied, dass hydrophile Azofarbstoffe eine kürzere Verweildauer im Darm besitzen und dementsprechend relativ zur Hautaufnahme schneller unverändert ausgeschieden werden. Dies ist in der Lebensmittelindustrie ausdrücklich erwünscht: Die dort eingesetzten hydrophilen

Azofarbstoffe sollen schnell eliminiert werden, um das Risiko zu senken, freie aromatische Amine bilden zu können.

Lösliche hydrophile wie auch lipophile Azofarbstoffe werden nach ihrer Aufnahme u. a. auch in der Haut allerspätestens in der Leber reduktiv zu freien aromatischen Aminen gespalten. Aufgrund der Freisetzung von aromatischen Aminen haben Azofarbstoffe als potenzielles Zielorgan beim Menschen die Haut (allergische Kontaktdermatitis) und sie können zusätzlich im Falle kanzerogener aromatischer Amine Tumore der Harnblase induzieren [5 bis 7].

Die bisher beim Menschen beschriebenen toxischen Effekte nach Exposition gegenüber Azofarbmitteln (allergische Kontaktdermatitis, Harnblasenkrebs) deuten darauf hin, dass vor allem die Freisetzung von aromatischen Aminen und nicht die Azofarbstoffe selbst für die toxischen Effekte verantwortlich sind. Dazu müssen im Körper des Menschen jedoch die notwendigen biologischen Voraussetzungen für eine reduktive Spaltung des Azofarbmittels vorliegen. Letztere ist nur gegeben, wenn es sich um einen löslichen Azofarbstoff handelt, der einer enzymatischen Spaltung in die entsprechenden aromatischen Amine prinzipiell zugänglich ist. Dementsprechend wurden toxische Effekte beim Menschen bisher auch ausschließlich nach Exposition gegenüber löslichen Azofarbstoffen, jedoch nicht gegenüber unlöslichen Azopigmenten beschrieben.

Im Vergleich zum Nager besitzt der Mensch eine Haut mit einer schlechteren Permeabilität des unveränderten löslichen Azofarbstoffes. Untersuchungen zeigen, dass lösliche Azofarbstoffe auf der Haut durch bakterielle bzw. enzymatische Spaltung der Azobindung in lösliche, größtenteils polare Metaboliten (u. a. aromatische Amine) umgesetzt werden können, die über die Haut der exponierten Person aufgenommen und im Harn ausgeschieden werden. Quantitative Aussagen zur Umsetzung sowie zur anschließenden Resorption über die Haut und der Natur der entstehenden Metaboliten können aus den bisher veröffentlichten Resultaten jedoch nicht gezogen werden und erfordern dementsprechend eine Einzelfallprüfung der individuellen Gegebenheiten. Dazu muss entweder die zur Verfügung stehende Literatur für den entsprechenden löslichen Azofarbstoff ausgewertet und auf den spezifischen Fall angewandt werden oder – falls diese Daten nicht vorhanden sind – orientierende experimentelle Untersuchungen im Labor durchgeführt werden. Wesentliche Verfahren zu einer ersten Evaluierung der Hautgängigkeit von Azofarbstoffen und aromatischen Aminen sind dabei vor allem in vitro etabliert und bekannt. Im Gegensatz zu löslichen Azofarbstoffen ist für Azopigmente aufgrund ihrer Unlöslichkeit weder eine Hautgängigkeit noch eine Zersetzung in freie aromatische Amine auf der Haut anzunehmen.

3.6 Vermarktung krebserzeugender Azofarbstoffe

Azofarbstoffe dienen beispielsweise zur Einfärbung von Textilien, Leder, Papier, Holz, Lebensmitteln, Kosmetika und Mineralölprodukten.

Die Farbenindustrie hat der Erkenntnis über die krebserzeugende Wirkung bestimmter aromatischer Amine frühzeitig Rechnung getragen und auf deren Verwendung verzichtet. So wurde 2-Naphthylamin bis 1960 [8] und 4-Aminodiphenyl in der Bundesrepublik Deutschland (BRD) nur bis 1953 zur Synthese von Azofarbstoffen eingesetzt. 4-Chlor-o-toluidin war lediglich für die Produktion von Azopigmenten von Bedeutung [9]. Azofarbstoffe auf der Basis von Benzidin hat die chemische Industrie in der BRD nur bis 1971 hergestellt oder vermarktet [10; 11]. Im Jahre 1974 beschlossen die Gründungsfirmen der Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers (ETAD) auf die Produktion und Vermarktung von Benzidinfarbstoffen zu verzichten [12]. Somit haben sich auch namhafte internationale Farbstoffhersteller der Vorgehensweise der deutschen Unternehmen angeschlossen.

In den Jahren nach 1971 wurden weitere aromatische Amine von der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (MAK-Kommission) als krebserzeugend eingestuft. Da die nach 1971 neu eingestuften Amine natürlich ebenfalls aus Azofarbstoffen freigesetzt werden konnten, wurden auch nach 1971 in der BRD nach heutigen Erkenntnissen als krebserzeugend anzusehende Azofarbstoffe hergestellt oder vermarktet. Ihre Herstellung ist jedoch in der BRD sukzessive eingestellt worden, da sie in der Regel durch Azofarbstoffe ersetzt werden konnten, die keine krebserzeugenden Amine freisetzen. So stellten die großen deutschen Farbstoffhersteller 1990 keine Textilfarbstoffe mehr her, die zu diesem Zeitpunkt als krebserzeugend (MAK A1 und A2) eingestufte aromatische Amine freisetzen konnten [11].

Somit haben die in der Industrievereinigung Farbstoffe und organische Pigmente (IFOP) im Verband der chemischen Industrie e. V. (VCI) in Deutschland vertretenen Unternehmen entsprechend den wissenschaftlichen Erkenntnissen reagiert und stellen die unter das Verwendungsverbot der TRGS 614 „Verwendungsbeschränkungen für Azofarbstoffe, die in krebserzeugende aromatische Amine gespalten werden können“ fallenden Azofarbstoffe nicht mehr her und vermarkten diese auch nicht [13].

Auf dem Weltmarkt sind auch heutzutage noch Azofarbstoffe erhältlich, die krebserzeugende aromatische Amine der Kategorien 1 und 2 abspalten können und die damit unter das Verwendungsverbot der TRGS 614 fallen. Somit ist nicht ausgeschlossen, dass diese Farbstoffe oder damit gefärbte Bedarfsgegenstände, z. B. Leder oder Textilien, eingeführt werden. Einzelne aus krebserzeugenden aromatischen Aminen aufgebaute Azofarbstoffe werden auch von Händlern in Deutschland angeboten. Diese Azofarbstoffe werden als Indikator, zu Forschungszwecken – z. B. Kongorot (= Direct Red 28) und Chrysamine G (= Direct Yellow 1) – in der medizinischen Forschung und in der Mikroskopie eingesetzt [14].

3.7 Azopigmente

Azopigmente sind wie alle Arten von Pigmenten definitionsgemäß im Anwendungsmedium unlösliche Farbmittel. Die chemische Grundstruktur der Azopigmente ist die gleiche wie für Azofarbstoffe. Azopigmente lassen sich wie Azofarbstoffe aus einem

primären aromatischen Amin als Diazokomponente und einer Kupplungskomponente synthetisieren (siehe Abschnitt 3.3).

Die aromatischen Amine 4-Aminodiphenyl, 2-Naphthylamin und Benzidin wurden in Deutschland nicht zur Herstellung von Azopigmenten eingesetzt. Für 4-Chlor-o-toluidin als Synthesebaustein sind nur sechs Azopigmente bekannt, von denen nach 1945 nur vier in Deutschland produziert wurden (siehe Kapitel 10 „Synthetische organische Farbmittel“).

Die benötigte Unlöslichkeit wird bei der Herstellung der Azopigmente erreicht durch den Ausschluss löslichmachender Gruppen, durch Metallkomplexbildung sowie durch die Einführung von Gruppen, welche die Löslichkeit herabsetzen. Außerdem lassen sich Azofarbstoffe, sofern diese Carbon- und Sulfonsäuregruppen enthalten, durch die Bildung unlöslicher Salze (Verlackung) in Azopigmente überführen [1].

Azopigmente und andere Pigmente werden von den Herstellern nach dem Colour Index System katalogisiert. Anstelle der Farbstofftypen wie „Acid“ oder „Solvent“ erscheint der Begriff „Pigment“, dem der Name der Farbe dieses Pigments und eine individuelle Zahl angefügt wird, z. B. Pigment Yellow 1.

Die Einteilung der verschiedenen Azopigmente erfolgt meist nach deren chemischer Konstitution. Nach diesem Gesichtspunkt unterscheidet man zwischen folgenden Klassen:

- Monoazogelb- und -orangepigmente
- Disazopigmente
- β -Naphthol-Pigmente
- Naphthol-AS-Pigmente
- verlackte Azopigmente
- Benzimidazol-Pigmente
- Disazokondensations-Pigmente
- Metallkomplex-Pigmente.

Die Azopigmentklassen können jeweils noch in Azopigmentgruppen unterteilt sein.

In der Praxis spielen bei der Auswahl eines geeigneten Azopigments die Parameter Farbstärke, Licht- und Wetterechtheit, Rekristallisation und Thermostabilität eine wichtige Rolle.

Azopigmente werden hauptsächlich zur Herstellung von Druckfarben eingesetzt. Es folgen die Verwendung der Azopigmente zur Einfärbung von Kunststoffen und Gebrauchsgegenständen sowie in der Farb- und Lackindustrie und im Textildruck. Geringe Mengen an Azopigmenten werden zur Einfärbung von Lebensmitteln, Medikamenten und Kosmetika benutzt.

Der Verband der Herstellerfirmen organischer Pigmente „The Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufactures“ (ETAD) hat in einer Information zur 19. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG zur Beschränkung des Inverkehrbringens und der Verwendung bestimmter Azofarbstoffe darauf hingewiesen, dass die praktisch/nahezu unlöslichen Azopigmente von der Richtlinie nicht betroffen sind. Drei Azopigmente können jedoch unter den Bedingungen der im Abschnitt 23.2 dieses Reports genannten Analysenverfahren zum Nachweis von aromatischen Aminen aus Azofarbstoffen

3 Allgemeine Informationen zu Azofarbstoffen

nachweisbare Mengen der in der Richtlinie aufgelisteten Amine in einer Menge von mehr als 30 mg/kg Verbraucherprodukt freisetzen [15].

Laut Anhang I der ETAD-Information handelt es sich um folgende Azopigmente, für die Testdaten zur Verfügung stehen:

- Pigment Red 8, C.I. 12335, EINECS 229-100-4, CAS 6410-30-6
- Pigment Red 22, C.I. 12315, EINECS 229-245-3, CAS 6448-95-9
- Pigment Red 38, C.I. 21120, EINECS 228-788-3, CAS 6358-87-8

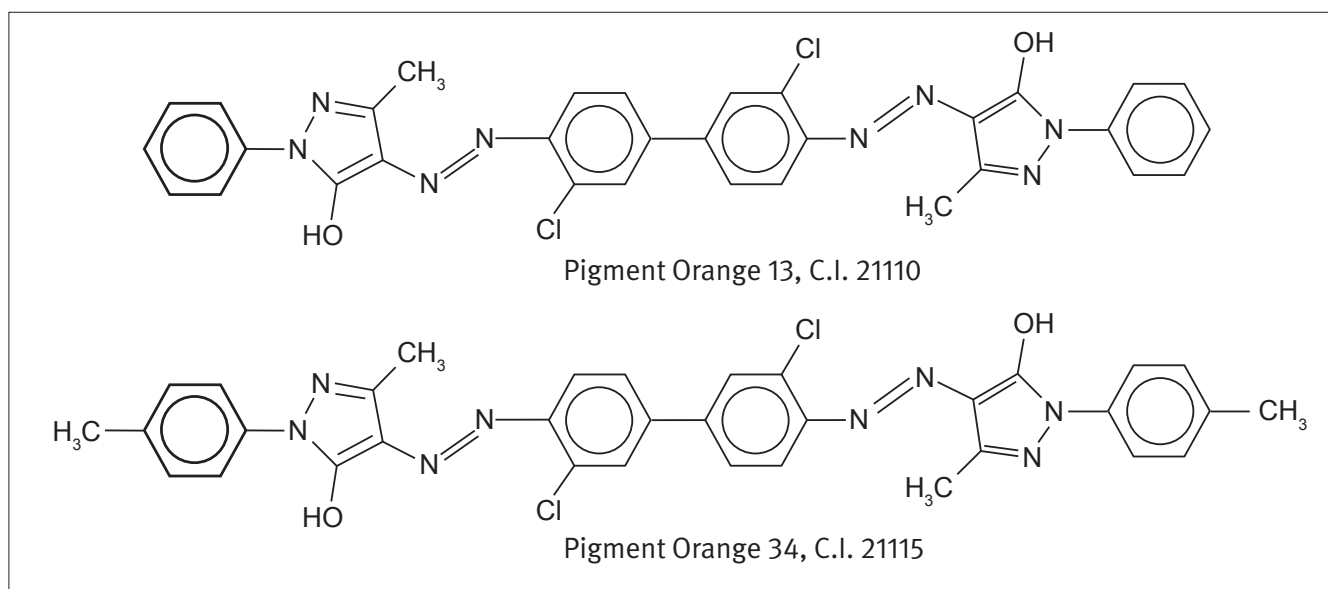
Die Löslichkeit dieser drei Azopigmente ist jedoch mit der hohen Löslichkeit von Azofarbstoffen keinesfalls vergleichbar.

Weiterhin wird in der ETAD-Information ausgeführt, dass bei besonderen Mischungen von Pigment Black 7 (Ruß) mit Pigment Orange 13 oder Pigment Orange 34 (Abbildung 3.4) das krebserzeugende Amin 3,3'-Dichlorbenzidin unter den Bedingungen

beim Textildruck freigesetzt werden kann. Die Menge des freigesetzten Amins scheint von der Menge und der Qualität des zugesetzten Pigment Black 7 abzuhängen. Drucke mit den reinen Pigmenten Pigment Orange 13 oder Pigment Orange 34 waren frei von 3,3'-Dichlorbenzidin.

Untersuchungen an Polymeren, die mit Vertretern aus der Gruppe der Diarylpigmente (z. B. Pigment Yellow 14, Pigment Orange 13, Pigment Orange 34, Pigment Red 38) eingefärbt waren, haben gezeigt, dass ein thermischer Abbau der Diarylpigmente stattfinden kann, wenn die Polymeren Temperaturen oberhalb 200 °C, insbesondere längere Zeit Temperaturen von 240 bis 300 °C, ausgesetzt werden [16]. Bei der Extraktion der thermisch behandelten Polymere wurde unter den Zersetzungsprodukten der korrespondierende Monoazofarbstoff gefunden. Bedingt durch die erhöhte Löslichkeit der Zersetzungsprodukte besteht die Möglichkeit, dass diese ausbluten oder ausblühen.

Abbildung 3.4:
Struktur von Pigment Orange 13 und Pigment Orange 34



Weiteres Erhitzen im höheren Temperaturbereich führte zur Freisetzung desjenigen aromatischen Amins, das dem jeweiligen Diarylpigment zugrunde lag, darunter auch 3,3'-Dichlorbenzidin. Es besteht die Möglichkeit, dass es in der Praxis zu entsprechenden Zersetzungsreaktionen kommen kann, wenn Materialien, die mit Diarylpigmenten eingefärbt sind, Temperaturen oberhalb 200 °C ausgesetzt werden.

Bei der Verwendung der Diarylpigmente zur Einfärbung von Druckfarben und Anstrichstoffen sowie bei allen Anwendungen unterhalb 200 °C treten diese Zersetzungseffekte nicht auf.

Von den Pigmentherstellern ergingen entsprechende Hinweise über die Möglichkeit der Zersetzung bei erhöhten Temperaturen bzw. der Freisetzung von 3,3'-Dichlorbenzidin aus Pigment Orange 13 oder Pigment Orange 34 in Kombination mit Pigment Black 7 unter den Bedingungen des Textildrucks an Herstellerverbände, Behörden und an die Anwender.

Azopigmente sind aufgrund ihrer Unlöslichkeit nicht über die Haut resorbierbar. Sie können darüber hinaus nicht zu über die Haut resorbierbaren freien aromatischen Aminen oder anderen polaren Stoffwechselprodukten reduziert oder oxidiert werden, da für diese enzymatisch ablaufenden Reaktionen aus biologischer Sicht eine wässrige Umgebung zwingend erforderlich ist [17].

Unlösliche Azopigmente sind damit eher wie Partikel zu betrachten. Dementsprechend werden unlösliche Azopigmente vorwiegend über die Lunge (u. a. durch Inhalation) und über den gastrointestinalen Trakt (u. a. Mundatmung, orale Aufnahme) aufgenommen. Im Gegensatz zu löslichen Azofarbstoffen können unlösliche Azopigmente – wenn überhaupt – nur typische Wirkungen wie Partikel entfalten und dies auch nur in den entsprechenden für Partikel typischen Zielorganen, z. B. in der Lunge und – in Abhängigkeit von der Größe der Partikel – im kardiopulmonalen System.

Literatur

- [1] *Herbst, W.; Hunger, K.*: Industrielle Organische Pigmente. Wiley-VCH, Weinheim, 1987
- [2] *Clarke, E. A.; Anliker, R.*: Organic dyes and pigments. In: *Huntzinger, O.* (Hrsg.): The Handbook of Environmental Chemistry. Bd. 3, Teil A. Anthropogenic compounds. Berlin, Springer 1980
- [3] *Colour Index. Bd. 1-8. 3. Aufl. Hrsg.:* Society of Dyers and Colorists, Bradford, Yorkshire 1987
- [4] *Christen, H. R.*: Grundlagen der organischen Chemie. 4. Aufl., S. 969. Sauerländer-Diesterweg-Salle, Frankfurt am Main 1977
- [5] *Käfferlein, H. U.; Zaghaw, M.; Brüning, T.*: Literaturstudie zur Hautgängigkeit von Azofarbstoffen. BGFA-Info (2009) Nr. 2, S. 12-15
- [6] *Slowicki, A.; Käfferlein, H. U.; Brüning, T.*: Hautgängigkeit von Azofarbstoffen – Teil 1: Eigenschaften, Aufnahme über die Haut und Metabolismus. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 69 (2009) Nr. 6, S. 263-268
- [7] *Käfferlein, H. U.; Slowicki, A.; Brüning, T.*: Azofarbstoffe – Teil 2: Toxikologie und regulatorische Aspekte. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 69 (2009) Nr. 10, S. 423-430
- [8] Mitteilung der Fa. BASF
- [9] *Myslak, Z.*: Azofarbstoffe auf der Basis krebserzeugender und -verdächtiger aromatischer Amine. Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz, Gefährliche Arbeitsstoffe. Bd. 35. Wirtschaftsverlag NW, Bremerhaven 1990
- [10] Azofarbstoffe. Hrsg.: Fachausschuss Farbstoffe und organische Pigmente des Verbandes der chemischen Industrie
- [11] *Moll, R. A.*: Die Toxikologie von Textilfarbstoffen – Sind farbige Textilien gesundheitlich unbedenklich? Melliand Textilber. 72 (1991) Nr. 10, S. 836-840
- [12] Schriftliche Mitteilung der Fa. DyStar, 24. August 2005
- [13] Azofarbstoffe, die in krebserzeugende Amine gemäß TRGS 614 (Ausgabe März 2001) spalten können. Hrsg.: Industrievereinigung Farbstoffe und Pigmente (IFOP) im Verband der Chemischen Industrie e. V. www.vci.de/template_downloads/tmp_VCIInternet/115196AzoTR614.pdf?DokNr.=115196&p=101
- [14] *Linke, R. P.*: Amyloidosen bei monoklonaler Gammopathie. In: *Bartl, R.; Dietzfelbinger, H.*: Manual Multiples Myelom. 2. Aufl. Zuckschwerdt, München 2002
- [15] ETAD Information Notices No. 6 (Revised February 2008): The restrictions on the marketing and use of azo colourants according to the European legislation following the Directive 2002/61/EC (19th Amendment of Council Directive 76/769/EEC); <http://www.etad.com>
- [16] *Az, R.; Dewald, B.; Schnaitmann, D.*: Pigment Decomposition in Polymers in application at elevated temperatures. Dyes and Pigments 15 (1991), S. 1-14
- [17] *Golka, K.; Kopp, S.; Myslak, Z. W.*: Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability. Toxicol. Lett. 15 (2004) Nr. 1, S. 203-210

4 Gesetzliche Regelungen zu aromatischen Aminen

4.1 Einstufung – Historische Entwicklung des Regelwerkes

Bereits die erste Liste mit MAK-Werten aus dem Jahr 1958 enthielt einen Hinweis auf die krebserzeugende Wirkung von Benzidin und 2-Naphthylamin. Offiziell übernahm die Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) jedoch erst nach Auflösung der Kommission für Berufskrebs der DFG 1963 die Bearbeitung krebserzeugender Stoffe [1].

1970 wurde die erste Liste mit krebserzeugenden Stoffen als Nr. 5 des Anhangs zur MAK-Werte-Liste veröffentlicht. In den Vorbemerkungen wurde darauf hingewiesen, dass die Liste Stoffe enthält, die

- a) beim Menschen erfahrungsgemäß Krebs zu verursachen vermögen, oder
- b) im Tierversuch sich als krebserzeugend erwiesen haben.

Eine Unterteilung der Liste in a)- und b)-Stoffe erfolgte erstmals 1971, jetzt als Nr. 6 des Anhangs. Ab 1973 wurde die Liste als Abschnitt III mit der Unterteilung in a) und b) geführt und 1976 um die Krebsverdachtsstoffe erweitert. Die neue Einteilung lautete:

- **III A1:** Stoffe, die beim Menschen erfahrungsgemäß bösartige Geschwülste zu verursachen vermögen,
- **III A2:** Stoffe, die bislang im Tierversuch sich nach Meinung der Kommission als krebserzeugend erwiesen haben,
- **III B:** Stoffe mit begründetem Verdacht auf krebserzeugendes Potential.

1981 erschien die Liste erstmals als Teil der TRgA¹⁾ 900 „MAK-Werte 1981“; diese wurde 1986 unter der Bezeichnung TRGS 900 fortgeführt. Mit Einführung des EG-Einstufungssystems 1993 wurde die Liste der krebserzeugenden Stoffe zunächst als Anlage 3 der TRGS 500 und ab Juni 1994 als eigenständige TRGS 905 veröffentlicht. 1997 wurden aus der TRGS 905 alle Stoffe herausgenommen, deren EG-Einstufung nach Anhang I der Richtlinie 67/548/EWG identisch mit der nationalen Bewertung war, sowie Stoffe, die im § 35 Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) namentlich aufgeführt waren (sogenannte legal eingestufte Stoffe). Die nationale Gültigkeit der EG-Einstufungen nach

¹⁾ TRgA = Technische Regel für gefährliche Arbeitsstoffe

Anhang I der Richtlinie 67/548/EWG ergibt sich aus einem gleitenden Verweis in der Gefahrstoffverordnung. Seit 1997 ist die TRGS 905 als nationale Ergänzung des Anhangs I der Richtlinie 67/548/EWG anzusehen. Die Kategorien nach Anhang VI der EG-Richtlinie 67/548/EWG lauten:

- **K1:** Stoffe, die auf den Menschen bekanntermaßen krebserzeugend wirken. Der Kausalzusammenhang zwischen der Exposition eines Menschen gegenüber dem Stoff und der Entstehung von Krebs ist ausreichend nachgewiesen.
- **K2:** Stoffe, die als krebserzeugend für den Menschen angesehen werden sollten. Es bestehen hinreichende Anhaltspunkte zu der Annahme, dass die Exposition eines Menschen gegenüber dem Stoff Krebs erzeugen kann. Diese Annahme beruht im Allgemeinen auf Folgendem:
 - geeigneten Langzeit-Tierversuchen,
 - sonstigen relevanten Informationen.
- **K3:** Stoffe, die wegen möglicher krebserregender Wirkung beim Menschen Anlass zur Besorgnis geben, über die jedoch ungenügend Informationen für eine befriedigende Beurteilung vorliegen. Aus geeigneten Tierversuchen liegen einige Anhaltspunkte vor, die jedoch nicht ausreichen, um einen Stoff in Kategorie 2 einzustufen.

Anfang 2009 wurde der Anhang I der Richtlinie 67/548/EWG aufgehoben und durch den Anhang VI der GHS(CLP)-Verordnung 1272/2008 ersetzt.

Die Regelungen der GHS(CLP)-Verordnung können bereits angewendet werden. Die neuen Kategorien für krebserzeugende Stoffe lauten:

- **Kategorie 1A:** Stoffe, die bekanntermaßen beim Menschen karzinogen sind; die Einstufung erfolgt überwiegend aufgrund von Nachweisen beim Menschen.
- **Kategorie 1B:** Stoffe, die wahrscheinlich beim Menschen karzinogen sind; die Einstufung erfolgt überwiegend aufgrund von Nachweisen bei Tieren.
- **Kategorie 2:** Verdacht auf karzinogene Wirkung beim Menschen.

Die Tabellen 4.1 und 4.2 enthalten Hinweise über den Zeitpunkt der Einstufung und dazu, in welchem Regelwerk diese veröffentlicht wurde.

4 Gesetzliche Regelungen zu aromatischen Aminen

Tabelle 4.1:
Aromatische Amine – krebserzeugend Kategorie 1 (GHS: 1A)

Aromatisches Amin	Einstufung durch				
	MAK-Werte TRGS 900	TRGS 500/910	GefStoffV	EU ¹⁾	TRGS 905
4-Aminobiphenyl [CAS-Nr. 92-67-1] und Salze (ab 1993)	1970 Anh. Nr. 5	1983 ≥ 1 % (I)	1980 Anhang II 1993 0,01 % (§ 35)		2005 0,01 %
Benzidin [CAS-Nr. 92-87-5] und Salze (ab 1975)	1958	1983 ≥ 1 % (I)	1980 Anhang II 1993 0,01 % (§ 35)		2005 0,01 %
4-Chlor-o-toluidin [CAS-Nr. 95-69-2] und -hydrochlorid	1982 III B 1986 III A2 1987 III A1	1987 ≥ 0,1 % (II)	1990 Anhang II 1993 0,01 % (§ 35)	K2	K1 2005 0,01 %
2-Naphthylamin [CAS-Nr. 91-59-8] und Salze (ab 1993)	1958	1983 ≥ 1 % (I)	1980 Anhang II 1993 0,01 % (§ 35)		2005 0,01 %

¹⁾ Eine EU-Einstufung wird nur angegeben, wenn keine entsprechende nationale Einstufung vorliegt bzw. die EU-Einstufung von der nationalen abweicht.

Tabelle 4.2:
Aromatische Amine – krebserzeugend Kategorie 2 (GHS: 1B)

Aromatisches Amin	Einstufung durch				
	MAK-Werte TRGS 900	TRGS 500/910	GefStoffV	EU ¹⁾	TRGS 905
4-Aminoazobenzol [CAS-Nr. 60-09-3]				1993	
2-Aminoazotoluol [CAS-Nr. 97-56-3]	1982 III A2	1984 ≥ 0,1 % (II)	1986 Anhang II 1993 0,01 % (§ 35)		2005 0,01
6-Amino-2-ethoxynaphthalin [CAS-Nr. 293733-21-8]		1993 III A2 1994 ≥ 1 % (I)	1993 0,01 % (§ 35)		2005 0,01 %
4-Amino-3-fluorphenol [CAS-Nr. 399-95-1]				1993	
2-Amino-4-nitrotoluol [CAS-Nr. 99-55-8]	1987 III A2	1988 ≥ 2 % (III)	1990 Anhang II	K3	K2 bis 1995, danach K3
4,4'-Carbonimidoyl-bis(N,N-dimethylanilin) [CAS-Nr. 492-80-8]	1985 III A2	1986 ≥ 1 % (III)	1986 Anhang II	K3	K2
4,4'-Carbonimidoyl-bis(N,N-dimethylanilin)- monohydrochlorid [CAS-Nr. 2465-27-2]	1985 III A2		1986 Anhang II	K3	K2
4-Chloranilin [CAS-Nr. 106-47-8]	1990 III A2	1991 ≥ 1 % (III)			
N,N'-Diacetylbenzidin [CAS-Nr. 613-35-4]				2009	
2,4-Diaminoanisol [CAS-Nr. 615-05-4]	1980 III B 1985 III A2	1986 ≥ 1 % (III)	1986 Anhang II		
3,3'-Diaminobenzidin [CAS-Nr. 91-95-2]	1990 III B			2009	
4,4'-Diaminodiphenylmethan [CAS-Nr. 101-77-9] und -dihydrochlorid	1976 III B 1987 III A2	1988 ≥ 1 % (III)	1990 Anhang II		
3,3'-Dichlorbenzidin [CAS-Nr. 91-94-1] und Salze	1973 III b	1983 ≥ 1 % (II)	1980 Anhang II		
2,2'-Dichlor-4,4'-methylendianilin [CAS-Nr. 101-14-4] und Salze	1975 III b	1983 ≥ 1 % (II)	1980 Anhang II		
3,3'-Dimethoxybenzidin [CAS-Nr. 119-90-4] und Salze	1979 III B 1986 III A2	1987 ≥ 0,5 % (II)	1987 Anhang II 1993 0,05 % (§ 35)		2005 0,05 %

Aromatisches Amin	Einstufung durch				
	MAK-Werte TRGS 900	TRGS 500/910	GefStoffV	EU ¹⁾	TRGS 905
3,3'-Dimethylbenzidin [CAS-Nr. 119-93-7] und Salze	1979 III B 1986 III A2	1987 ≥ 0,5 % (II)	1987 Anhang II 1993 0,05 % (§ 35)		2005 0,05 %
4,4'-(4-Iminocyclohexa-2,5-dienylidenmethyl- dianilin hydrochlorid (C.I. Basic Red 9) [CAS-Nr. 569-61-9]				1998	
2-Methoxyanilin [CAS-Nr. 90-04-0]				1994	
2-Methoxy-5-methylanilin [CAS-Nr. 120-71-8]	1992 III A2	1993 ≥ 0,1 % (II)	1993 0,01 % (§ 35)		2005 0,01 %
4,4'-Methylen-di-o-toluidin [CAS-Nr. 838-88-0]	1983 III A2	1984 ≥ 1 % (II)	1986 Anhang II		
4-Methyl-m-phenyldiamin [CAS-Nr. 95-80-7]	1980 III B 1985 III A2	1986 ≥ 1 % (III)	1986 Anhang II		
4,4'-Methylenbis(N,N-dimethylanilin) [CAS-Nr. 101-61-1]	1982 III B 1988 III A2	1989 ≥ 5 % (III)	1990 Anhang II		
Michlers Keton [CAS-Nr. 90-94-8]	1985 III B				1999
4,4'-Oxydianilin [CAS-Nr. 101-80-4]	1983 III B 1987 III A2	1988 ≥ 1 % (II)	1990 Anhang II		
1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon [CAS-Nr. 2475-45-8]				1998	
4,4'-Thiodianilin [CAS-Nr. 139-65-1]	1982 III B 1987 III A2	1988 ≥ 1 % (II)	1990 Anhang II		
o-Toluidin [CAS-Nr. 95-53-4]	1979 III B 1986 III A2	1987 ≥ 1 % (II)	1990 Anhang II		
2,4,5-Trimethylanilin [CAS-Nr. 137-17-7]	1982 III B 1987 III A2	1988 ≥ 1 % (II)	1990 Anhang II		

¹⁾ Eine EU-Einstufung wird nur angegeben, wenn keine entsprechende nationale Einstufung vorliegt bzw. die EU-Einstufung von der nationalen abweicht.

4.1.1 Konzentrationsgrenzen

1980 wurde in Anhang II Nr. 1 der Arbeitsstoffverordnung eine Liste mit krebserzeugenden Arbeitsstoffen aufgenommen, für die besondere Vorschriften galten. In Abhängigkeit vom krebserzeugenden Potenzial der Stoffe erfolgte die Zuordnung zu folgenden drei Gruppen unter Angabe von Konzentrationsgrenzen (in Gewichts-%) für Zubereitungen:

- Gruppe I: sehr stark gefährdend
- Gruppe II: stark gefährdend
- Gruppe III: gefährdend

Ergänzungen des Anhangs II der Arbeitsstoffverordnung erfolgten ab November 1983 über die TRGA 910 „Begründungen für die Einstufung der krebserzeugenden Arbeitsstoffe in die Gruppen I, II oder III der Liste des Anhangs II Nr. 1.1.1 Arbeitsstoffverordnung“ bzw. entsprechende Bekanntmachungen des Ministeriums. Ab März 1988 wurde die Liste in der TRGS 500 „Schutzmaßnahmen beim Umgang mit krebserzeugenden Gefahrstoffen, die nicht im Anhang II der Gefahrstoffverordnung aufgeführt sind – Zuordnung zu den Gefährdungsgruppen“ ergänzend zur TRGS 910 fortgeführt.

Mit der neu gefassten Gefahrstoffverordnung von 1993 trat das Einstufungssystem der Richtlinie 67/548/EWG in Kraft, das zu einer Aufhebung der Gefährdungsgruppen führte. Für einige krebserzeugende aromatische Amine wurden mit dieser Verordnung stoffspezifische Konzentrationsgrenzen für Zubereitungen im § 35 festgelegt, die von der Regelgrenze in Höhe

von 0,1 Gew.-% für krebserzeugende Stoffe der Kategorien 1 und 2 abwichen. 1994 erfolgte die Aufhebung der TRGS 500. Die stoffspezifischen Konzentrationsgrenzen hielten sich bis Ende 2004 in der GefStoffV und fanden im Juli 2005 aufgrund der am 1. Januar des Jahres in Kraft getretenen Neufassung der GefStoffV Eingang in die TRGS 905 „Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe“.

4.1.2 Begründungen

Bis 1983 beruhten die Einstufungen auf Empfehlungen der DFG-Senatskommission zur Prüfung gesundheitsgefährlicher Arbeitsstoffe und die entsprechenden Begründungen konnten in der Loseblattsammlung „Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe. Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten“ nachgelesen werden. Danach erstellten der Ausschuss für gefährliche Arbeitsstoffe (AgA) und später der Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) im Auftrag des zuständigen Ministeriums eigenständige Begründungen für die Einstufung und veröffentlichten sie im technischen Regelwerk. Von 1983 bis 1994 geschah dies in der TRGA/TRGS 910, die 2001 aufgehoben wurde, und im Zeitraum von 1995 bis 2001 in der TRGS 906 „Begründungen zur Bewertung von Stoffen der TRGS 905“. Seitdem erscheinen die Begründungen auf den Internetseiten der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA). Quellenangaben zu alten Begründungspapieren können in der Gefahrstoffdatenbank GESTIS – Wissenschaftliche Begründungen recherchiert werden (www.dguv.de/ifa/gestis-quellen).

4.2 Verbote und Beschränkungen

Die Verbote und Beschränkungen für aromatische Amine sind in Tabelle 4.3 in chronologischer Reihenfolge aufgeführt.

Tabelle 4.3:
Verbote und Beschränkungen für krebserzeugende aromatische Amine

Jahr	Regelung
1986	TRgA 603 „Benzidin-Ersatzstoffe und Verwendungsbeschränkungen“ Ausgabe April 1986 (BArbBl. (1986) Nr. 4, S. 77) Arbeitsstoffe, die mehr als 1 vom Hundert ihres Gewichts Benzidin enthalten, dürfen nicht verwendet werden <ul style="list-style-type: none"> • als Zwischenprodukt zur Herstellung von Farbstoffen • als Färberei- und Druckereihilfsmittel.
	TRgA 605 „4-Aminodiphenyl – Ersatzstoffe und Verwendungsbeschränkungen“ Ausgabe April 1986 (BArbBl. (1986) Nr. 4, S. 79) Beschränkungen: siehe 1986 GefStoffV
	TRgA 606 „2-Naphthylamin – Ersatzstoffe und Verwendungsbeschränkungen“ Ausgabe April 1986 (BArbBl. (1986) Nr. 4, S. 80) Beschränkungen: siehe 1986 GefStoffV
1986 GefStoffV	Anhang II Nr. 1.3.2 (Umsetzung EG-Richtlinie): 4-Aminodiphenyl Gefahrstoffe mit einem Massengehalt von mehr als 0,1 vom Hundert 4-Aminodiphenyl dürfen nicht verwendet werden <ul style="list-style-type: none"> • zur Herstellung von Kautschukchemikalien, • als Zwischenprodukt für Fotochemikalien, • als Zwischenprodukt zur Herstellung von Farbstoffen.
	Anhang II Nr. 1.3.5 (Umsetzung EG-Richtlinie): 2-Naphthylamin Gefahrstoffe mit einem Massengehalt von mehr als 0,1 vom Hundert 2-Naphthylamin dürfen nicht verwendet werden <ul style="list-style-type: none"> • als Färberei- und Druckereihilfsmittel, • als Flotationsmittel, • als Alterungsschutzmittel für Kautschukchemikalien, • als Zwischenprodukt für Fotochemikalien.
1990 GefStoffV	§ 9 Abs. 9 Die nachfolgend genannten Stoffe und ihre Zubereitungen mit einem Massengehalt von gleich oder mehr als 0,1 vom Hundert dürfen nicht in den Verkehr gebracht werden: <ul style="list-style-type: none"> • 2-Naphthylamin oder seine Salze, • 4-Aminodiphenyl oder seine Salze, • Benzidin oder seine Salze, • 4-Nitrodiphenyl Das Verbot nach Satz 1 gilt nicht für die Abgabe von Stoffen und Zubereitungen, die für Forschungs-, Entwicklungs- und Analysezwecke bestimmt sind. Anhang II Nr. 1.3.2: 2-Naphthylamin, 4-Aminobiphenyl, Benzidin oder seine Salze, 4-Nitrobiphenyl Gefahrstoffe, die <ul style="list-style-type: none"> • 2-Naphthylamin oder seine Salze, • 4-Aminobiphenyl oder seine Salze, • Benzidin oder seine Salze oder • 4-Nitrobiphenyl mit einem Massengehalt von gleich oder mehr als 0,1 vom Hundert enthalten, dürfen nicht hergestellt und nicht verwendet werden. Satz 1 gilt nicht <ul style="list-style-type: none"> • für die Herstellung und Verwendung ausschließlich zu Forschungs- und wissenschaftlichen Versuchszwecken einschließlich Analysen, • für Tätigkeiten, die auf die sachgerechte Entsorgung abzielen, • für die Herstellung und Verwendung, wenn die Stoffe während einer chemischen Reaktion in einem geschlossenen System entstehen und umgewandelt werden, sodass sie am Ende der Reaktion oder des Arbeitsvorgangs im Endprodukt in einer Konzentration von weniger als 0,1 vom Hundert vorhanden sind.

Jahr	Regelung
1993 GefStoffV	<p>§ 15 Herstellungs- und Verwendungsverbote, Abs. 1 Nach Maßgabe des Anhangs IV bestehen Herstellungs- und Verwendungsgebote für: 2. 2-Naphthylamin, 4-Aminobiphenyl, Benzidin, 4-Nitrobiphenyl. Gilt nicht für die ordnungsgemäße Abfallentsorgung.</p> <p>§ 15a Allgemeine Beschäftigungsverbote und -beschränkungen (1) Arbeitnehmer dürfen den nachfolgend genannten besonders gefährlichen krebserzeugenden Gefahrstoffen nicht ausgesetzt sein:</p> <ul style="list-style-type: none"> • 4-Aminobiphenyl und seinen Salzen, • 6-Amino-2-ethoxynaphthalin, • Benzidin und seinen Salzen, • 2-Naphthylamin und seinen Salzen. <p>Anhang IV Nr. 2 2-Naphthylamin, 4-Aminobiphenyl, Benzidin, 4-Nitrobiphenyl Gefahrstoffe, die</p> <ul style="list-style-type: none"> • 2-Naphthylamin oder seine Salze, • 4-Aminobiphenyl oder seine Salze, • Benzidin oder seine Salze oder • 4-Nitrobiphenyl <p>mit einem Massegehalt von gleich oder mehr als 0,1 vom Hundert enthalten, dürfen nicht hergestellt oder nicht verwendet werden. Satz 1 gilt nicht</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. für die Herstellung und Verwendung ausschließlich zu Forschungs-, wissenschaftlichen Lehr-, Ausbildungs- und Versuchszwecken einschließlich Analysen, 2. für die Herstellung und Verwendung, wenn die Stoffe während einer chemischen Reaktion in einem geschlossenen System entstehen und umgewandelt werden, sodass sie am Ende der Reaktion oder des Arbeitsvorgangs im Endprodukt in einer Konzentration von weniger als 0,1 vom Hundert vorhanden sind.
2005 GefStoffV	<p>Anhang IV Nr. 2 (seit 2010: Anhang II Nr.2) 2-Naphthylamin, 4-Aminobiphenyl, Benzidin, 4-Nitrobiphenyl Gefahrstoffe, die</p> <ul style="list-style-type: none"> • 2-Naphthylamin oder seine Salze, • 4-Aminobiphenyl oder seine Salze, • Benzidin oder seine Salze oder • 4-Nitrobiphenyl <p>mit einem Massegehalt von gleich oder mehr als 0,1% enthalten, dürfen nicht hergestellt oder nicht verwendet werden. Satz 1 gilt nicht für die Herstellung und Verwendung, wenn die Stoffe während einer chemischen Reaktion in einem geschlossenen System entstehen und umgewandelt werden, sodass sie am Ende der Reaktion oder des Arbeitsvorgangs im Endprodukt in einer Konzentration von weniger als 0,1% vorhanden sind.</p> <p>Anhang IV Nr. 23 (seit 2010: Anhang II Nr. 6) 6-Amino-2-ethoxynaphthalin darf nur in geschlossenen Anlagen hergestellt oder verwendet werden.</p> <p>Die Herstellungs- und Verwendungsbeschränkung gilt nicht für Forschungs-, Analyse- und wissenschaftliche Lehrzwecke in den dafür erforderlichen Mengen.</p>
2013 GefStoffV	<p>Anhang II Nr. 6 o-Toluidin darf nur in geschlossenen Anlagen hergestellt oder verwendet werden.</p> <p>Die Herstellungs- und Verwendungsbeschränkung gilt nicht für Forschungs- und Analysezwecke sowie für wissenschaftliche Lehrzwecke in den dafür erforderlichen Mengen.</p>

4.3 Beurteilungsmaßstäbe für die inhalative Exposition

4.3.1 Grenzwerte – Historische Entwicklung des Regelwerkes

Die erste Liste mit MAK-Werten erschien 1958. Von den heute als krebserzeugend in die Kategorien 1 oder 2 eingestuften aromatischen Aminen war zu diesem Zeitpunkt nur für o-Toluidin ein Grenzwert festgelegt. Darüber hinaus erhielt nur noch 2-Methoxyanilin einen MAK-Wert (1968). Für alle anderen Amine wurde entweder kein Luftgrenzwert oder eine Technische Richtkonzentration (TRK) festgelegt. Die Einführung des TRK-Konzeptes erfolgte 1974. Es dauerte jedoch zehn Jahre, bis die erste TRK für ein aromatisches Amin (3,3'-Dichlorbenzidin) aufgestellt wurde.

Die Technischen Richtkonzentrationen erschienen zunächst in der TRgA (später TRGS) 102 „Technische Richtkonzentrationen

(TRK) für gefährliche Arbeitsstoffe“ und ab 1997 in der TRGS 900 „Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz – Luftgrenzwerte“. Die entsprechenden Begründungen wurden im Anhang zur TRgA/TRGS 102 und ab 1997 in der TRGS 901 „Begründungen und Erläuterungen zu Grenzwerten in der Luft am Arbeitsplatz“ veröffentlicht. Die technischen Regeln TRGS 102 und 901 enthielten darüber hinaus in sogenannten Erläuterungspapieren Hinweise zum Umgang mit Aminen, für die keine TRK aufgestellt werden konnte. Eine Übersicht gibt Tabelle 4.4.

Die Luftgrenzwerte für krebserzeugende aromatische Amine galten bis Ende 2004. Mit Inkrafttreten der neu gefassten Gefahrstoffverordnung am 1. Januar 2005 und der Einführung von Arbeitsplatzgrenzwerten wurde den technikbasierten Grenzwerten nach dem TRK-Konzept die rechtliche Grundlage entzogen. Für krebserzeugende aromatische Amine bestehen seitdem keine Luftgrenzwerte mehr.

Technische Richtkonzentrationen wurden zunächst als Jahresmittelwerte festgelegt [2]. Bei der Messung von Stoffen mit TRK war die in der TRgA 401 Blatt 1 beschriebene Messstrategie

4 Gesetzliche Regelungen zu aromatischen Aminen

heranzuziehen [3]. 1986 erfolgte über die TRGS 402 eine Umstellung auf Acht-Stunden-Mittelwerte und somit eine Angleichung an die Vorgehensweise der EG-Kommission (Aufhebung der TRgA 401 Blatt 1) [4].

Um die Höhe von Konzentrationsschwankungen vom Mittelwert nach oben zu begrenzen, galten darüber hinaus Kurzzeitwerte, die am Arbeitsplatz einzuhalten waren. In der TRgA 102 wurde 1977 ein Überschreitungsfaktor von 3 für die Dauer von maximal einer Stunde pro Schicht für Stoffe mit TRK festgelegt [2]. Mit Erscheinen der TRgA 401 Blatt 1 erfolgte eine Umstellung auf vier Kurzzeitwerte in Abhängigkeit von der Expositionsdauer

(1, 2, 3 oder 4 Stunden), wobei für Expositionen bis zu einer Stunde ein Faktor von 2,6 heranzuziehen war [3]. Nach Erscheinen der TRGS 402 im Jahr 1986 hatten TRK zunächst keine spezielle Spitzenbegrenzung, es galt Abschnitt 3.10 „Verkürzte Exposition“ dieser TRGS. Bei Expositionsdauern kleiner eine Stunde durfte das Achtfache des Grenzwertes nicht überschritten werden. Von Juni 1994 bis 1996 galt ein Überschreitungsfaktor von 5 x TRK über 15 Minuten (fünfmal pro Schicht) und von Oktober 1996 bis Dezember 2004 ein Überschreitungsfaktor von 4 x TRK als Mittelwert über 15 Minuten, wobei die Dauer der erhöhten Exposition während der Schicht eine Stunde nicht übersteigen durfte.

Tabelle 4.4:
Grenzwerte für krebserzeugende aromatische Amine

Amin	Grenzwert ¹⁾ in mg/m ³	Monat/Jahr	Fundstelle der Begründungen (ab 1984)
4-Aminoazobenzol [CAS-Nr. 60-09-3]	*		BArbBl. (2002) Nr. 5, S. 113 (Nr. 98)
2-Amino-4-nitrotoluol [CAS-Nr. 99-55-8]	0,5	6/1992	BArbBl. (1992) Nr. 6, S. 61 (Nr. 34)
4-Chlor-o-toluidin [CAS-Nr. 95-69-2]	*		BArbBl. (1992) Nr. 9, S. 56 (Nr. 35)
4,4'-Carbonimidoyl-bis(N,N-dimethylanilin) [CAS-Nr. 492-80-8] und Salze	0,08	1/1994	BArbBl. (1994) Nr. 1, S. 53 (Nr. 45)
4-Chloranilin [CAS-Nr. 106-47-8]	0,2	7/1995	BArbBl. (1995) Nr. 10, S. 51 (Nr. 64) und BArbBl. (1996) Nr. 4, S. 45
2,4-Diaminoanisol [CAS-Nr. 615-05-4]	*		BArbBl. (1994) Nr. 1, S. 55 (Nr. 47)
3,3'-Diaminobenzidin [CAS-Nr. 91-95-2]	0,03	1/1994	BArbBl. (1994) Nr. 1, S. 56 (Nr. 48)
4,4'-Diaminodiphenylmethan [CAS-Nr. 101-77-9]	0,1	10/1989	BArbBl. (1989) Nr. 10, S. 61 (Nr. 24)
3,3'-Dichlorbenzidin [CAS-Nr. 91-94-1] und Salze	0,1 0,03	9/1984 1/1994	BArbBl. (1984) Nr. 9, S. 48 (Nr. 13) BArbBl. (1994) Nr. 1, S. 52 (Nr. 13)
2,2'-Dichlor-4,4'-methyldianilin [CAS-Nr. 101-14-4] und Salze	0,02	3/1991	BArbBl. (1991) Nr. 3, S. 87 (Nr. 26)
3,3'-Dimethoxybenzidin [CAS-Nr. 119-90-4] und Salze	0,03	1/1994	BArbBl. (1994) Nr. 1, S. 58 (Nr. 51)
3,3'-Dimethylbenzidin [CAS-Nr. 119-93-7] und Salze	0,03	1/1994	BArbBl. (1994) Nr. 1, S. 59 (Nr. 52)
2-Methoxyanilin [CAS-Nr. 90-04-0]	0,5	12/1968	Arbeitsschutz (1968) Nr. 12, S. 342
2-Methoxy-5-methylanilin [CAS-Nr. 120-71-8]	0,5	10/1994	BArbBl. (1994) Nr. 10, S. 134 (Nr. 61)
4,4'-Methylen-di-o-toluidin [CAS-Nr. 838-88-0]	0,1 0,05	3/1996 5/1998	BArbBl. (1996) Nr. 5, S. 58 (Nr. 70)
4-Methyl-m-phenyldiamin [CAS-Nr. 95-80-7]	0,1	6/1992	BArbBl. (1992) Nr. 6, S. 60 (Nr. 33)
4,4'-Methylenbis(N,N-dimethylanilin) [CAS-Nr. 101-61-1]	0,1	10/1996	BArbBl. (1996) Nr. 11, S. 64 (Nr. 73)
4,4'-Oxydianilin [CAS-Nr. 101-80-4]	*		BArbBl. (1995) Nr. 5, S. 38 (Nr. 63)
4,4'-Thiodianilin [CAS-Nr. 139-65-1]	*		BArbBl. (1994) Nr. 1, S. 61 (Nr. 55)
o-Toluidin [CAS-Nr. 95-53-4]	22 — 0,5	1958 1986 6/1992	Arbeitsschutz (1958) S. 233 BArbBl. (1992) Nr. 6, S. 59 (Nr. 32)
4-(o-Tolylazo)-o-toluidin [CAS-Nr. 97-56-3]	*		BArbBl. (1999) Nr. 4, S. 46 (Nr. 89)
2,4,5-Trimethylanilin [CAS-Nr. 137-17-7]	*		BArbBl. (1994) Nr. 1, S. 61 (Nr. 56)

¹⁾ Fundstelle BArbBl. bzw. Beilage „Arbeitsschutz“

* Erläuterungspapier ohne Grenzwert

4.3.2 Akzeptanz- und Toleranzkonzentrationen nach TRGS 910

Nach dem 2008 eingeführten Konzept der Exposition-Risiko-Beziehungen für krebserzeugende Gefahrstoffe [5] ist bisher (Stand: Januar 2014) nur ein aromatisches Amin mit Risiko-Konzentrationen belegt. Die Toleranzkonzentration für 4,4'-Methyldianilin beträgt 0,7 mg/m³, die Akzeptanzkonzentration 0,07 mg/m³. In einer Fußnote wird erläutert, dass die Akzeptanzkonzentration nach dem Stand der Technik unterschritten werden kann.

Für o-Toluidin konnte keine Akzeptanz- oder Toleranzkonzentration nach dem Risikokonzept der TRGS 910 abgeleitet werden.

4.4 Auslösung arbeitsmedizinischer Vorsorgeuntersuchungen

1982 veröffentlichte das Bundesministerium für Arbeit (BMA) in einer Bekanntmachung folgende Werte für die Auslösung von arbeitsmedizinischen Vorsorgeuntersuchungen:

• 4-Aminodiphenyl	Exposition
• Benzidin und seine Salze	Exposition
• 2-Naphthylamin	Exposition
• 3,3'-Dichlorbenzidin	0,1 mg/m ³
• 2,2'-Dichlor-4,4'-methyldianilin	0,1 mg/m ³

Diese wurden im April 1986 durch die TRgA 122 „Auslöseschwelle für aromatische Nitro- oder Aminoverbindungen“ abgelöst mit folgenden Werten für die Auslöseschwelle:

• Amine der Gruppe I (siehe 4.1.1):	Exposition
• Amine der Gruppen II und III:	0,1 mg/m ³
• bei kurzzeitiger Exposition (bis 1/2 h):	0,3 mg/m ³

Die TRgA 122 galt bis zum März 1990. Bereits im November 1986 wurden jedoch die stoffspezifischen Konzentrationswerte der TRgA 122 wieder aufgehoben und durch die Bestimmungen der TRGS 100 „Auslöseschwelle für gefährliche Stoffe“ von

November 1986 ersetzt. Diese enthielt folgende Regelungen für krebserzeugende Stoffe:

„(1) Bei krebserzeugenden Stoffen ist die Auslöseschwelle überschritten, wenn der TRK-Wert nicht dauerhaft sicher eingehalten ist.

(2) Für krebserzeugende Stoffe der Gruppe I, für die ein TRK-Wert nicht festgesetzt ist, ist die Auslöseschwelle überschritten, wenn eine Exposition nicht sicher ausgeschlossen ist.“

Die Regelung zur Auslöseschwelle wurde im Juli 1995 durch die TRGS 101 „Begriffsbestimmungen“ neu gefasst und die TRGS 100 aufgehoben. Die Überschreitung der Auslöseschwelle war nun an die Überschreitung des Grenzwertes gebunden, bei gesplitteten Grenzwerten an den unteren Wert. Mit der neu gefassten GefStoffV vom Dezember 2004 entfiel die Auslöseschwelle. Von 2005 bis Oktober 2013 waren nach GefStoffV bzw. ab Dezember 2008 nach der Verordnung zur arbeitsmedizinischen Vorsorge (ArbMedVV) arbeitsmedizinische Vorsorgeuntersuchungen anzubieten, wenn eine Exposition bestand, oder durchzuführen, wenn ein Arbeitsplatzgrenzwert nicht eingehalten wurde oder direkter Hautkontakt bestand.

Im Oktober 2013 wurden die Pflicht- und Vorsorgeuntersuchungen durch die Angebots- und Pflichtvorsorge ersetzt.

4.5 Regelungen in der DDR

4.5.1 Grenzwerte und Einstufungen

Im DDR-Standard TGL 32610/02 vom Juli 1989 [6] (vergleichbar mit der MAK-Werte-Liste der DFG oder der TRGS 900) gab es zu aromatischen Aminen die in Tabelle 4.5 aufgeführten Eintragungen.

Von den vier in der alten BRD nach K1 eingestuft Aminen ist 4-Chlor-o-toluidin in der TGL 32610/02 nicht genannt. Die drei anderen Amine (Benzidin, 4-Aminobiphenyl, 2-Naphthylamin) waren ebenfalls nach K1 (hier C1) eingestuft. Für vier weitere aromatische Amine galt die Einstufung K2 (hier C2).

Tabelle 4.5:
Aromatische Amine in der TGL 32610/02

Stoff	MAK _D in mg/m ³	MAK _K in mg/m ³	Wirkungsqualität, Teil b
Anilin	0,5	1,5	AD; H
4-Aminobiphenyl	---	---	C1
Benzidin	---	---	C1
4,4'-Diamino-3,3'-dichlor-diphenylmethan (MOCA)	---	---	C2
Diaminotoluol (alle Isomeren)	---	2	---
3,3'-Dimethoxybenzidin	---	---	C2
3,3'-Dimethylbenzidin	---	---	C2
N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin	---	2	AD
β-Naphthylamin	---	---	C1; AD
N-Phenyl-β-naphthylamin (Staub)	---	0,1 R	AD
o-Toluidin	10	20	H; C2
Vulkanisationsdämpfe und -rauche aus Gummimischungen mit einem Gehalt von etwa 1 Masse-% N-Phenyl-β-naphthylamin, bezogen auf N-Phenyl-β-naphthylamin	---	0,02 R	AD
Xylidin (alle Isomeren)	10	20	H

- MAK_D = bezogen auf eine Schichtdauer von 8,75 ± 0,75 h
- MAK_K = bezogen auf einen Zeitabschnitt von 30 min
- AD = Stoff gehört zu den wichtigsten Allergenen mit Wirkung auf die Haut
- R = Richtwert
- H = mögliche Aufnahme durch die Haut beachten
- C1 = krebserzeugende Wirkung auf den Menschen
- C2 = wahrscheinlich krebserzeugende Wirkung auf den Menschen

4.5.2 Regelungen zum Umgang mit krebserzeugenden Arbeitsstoffen

Im DDR-Standard TGL 32610/01 [7] ist im Abschnitt 3 „Forderungen für den Umgang mit Stoffen der Wirkungsqualitäten C1 und C2“ Folgendes ausgeführt:

„3.1. Die Verwendung von Stoffen der Wirkungsqualitäten C1 und C2 nach TGL 32610/02 ist soweit wie möglich einzuschränken. Für die Arbeit mit diesen Stoffen sind Bedingungen anzustreben, die eine Exposition von Werkträgern vollständig ausschließen.“

3.2. Der Betriebsleiter hat den Nachweis zu erbringen, daß die Herstellung oder Verwendung von Stoffen der Wirkungsqualität C1 aus technischen oder technologischen Gründen notwendig und ein Ersatz durch andere, weniger gefährliche Stoffe nicht möglich ist. Der Nachweis ist dem Inspektionsorgan in Abständen von zwei Jahren vorzulegen, soweit nicht andere Fristen vom Inspektionsorgan festgelegt werden.

Die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Anwendung von Stoffen der Wirkungsqualität C1 oder Zubereitungen daraus mit einem Massegehalt von ≥ 1 % bedürfen der Zustimmung durch das Inspektionsorgan.

3.3. Die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Anwendung von Stoffen der Wirkungsqualität C2 oder Zubereitungen daraus mit einem Massegehalt ≥ 1 % sind dem Inspektionsorgan zu melden.

3.4. Behältnisse, in denen Stoffe der Wirkungsqualität C1 bzw. C2 oder Zubereitungen daraus mit einem Massegehalt von ≥ 1 %

in Verkehr gebracht werden, sind mit der Aufschrift „Enthält ... (Bezeichnung des Stoffes, bei Zubereitungen auch Massegehalt des Stoffes in Prozent), Wirkungsqualität C1 bzw. C2 nach TGL 32610/02“ zu kennzeichnen.

3.5. Die Melde- und Zustimmungspflicht entfällt für die Anwendung von Stoffen der Wirkungsqualität C1 und C2 für medizinische Zwecke, für wissenschaftliche Forschungen sowie für analytische Arbeiten in Laboratorien, ausgenommen ständig wiederkehrende Untersuchungen.“

4.5.3 Sonstige Regelungen zu aromatischen Aminen

Weiterhin war für aromatische Amine der Fachbereichsstandard „Aromatische Nitro- und Aminoverbindungen – Eigenschaften und Schutzmaßnahmen, TGL 42696“ vom Mai 1985 [8] gültig, der – allerdings in sehr allgemeiner Form – z. B. Angaben zu Arbeitsmitteln, sicherheitstechnischen Mitteln, Arbeitsverfahren, Arbeitsstätten, Transport und Lagerung, Instandhaltungsarbeiten, persönlicher Hygiene und Erster Hilfe enthielt.

Vergleichbare Angaben zum Gesundheits- und Arbeitsschutz mit konkreteren stoffspezifischen Aussagen enthielt der Fachbereichsstandard „Anilin – Eigenschaften und Schutzmaßnahmen, TGL 45247“ vom November 1987 [9]. Hierin werden z. B. auch geeignete Persönliche Schutzausrüstungen genannt und Aussagen zu arbeitsmedizinischen Untersuchungen gemacht.

Literatur

[1] Wissenschaftliche Grundlagen zum Schutz vor Gesundheitsschäden durch Chemikalien am Arbeitsplatz. Hrsg.: Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher

- Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Boldt, Winsen/Luhe 1981
- [2] Technische Regeln für gefährliche Arbeitsstoffe: Technische Richtkonzentration (TRK) für gefährliche Arbeitsstoffe (TRgA 102). Arbeitsschutz (1977) Nr. 6, S. 127-128
- [3] Technische Regeln für gefährliche Arbeitsstoffe: Messung und Beurteilung von Konzentrationen giftiger oder gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe in der Luft – „Anwendung von Technischen Richtkonzentrationen (TRK)“ (TRgA 401 Blatt 1). BArbBl. (1979) Nr. 11, S. 72-78
- [4] Bekanntmachung des BMA vom 8. Oktober 1986 über die Aufhebung der TRgA 401 Blatt 1. BArbBl. (1986) Nr. 11, S. 91
- [5] Technische Regel für Gefahrstoffe: Risikobezogenes Maßnahmenkonzept für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen (TRGS 910). Ausg. 2/2014. GMBL. (2014) Nr. 12, S. 258-270
- [6] TGL 32610/02, DDR-Standard: Arbeitshygiene. Maximal zulässige Konzentrationen gesundheitsgefährdender Stoffe in der Luft am Arbeitsplatz. Grenzwerte und Wirkungsqualitäten. Verlag für Standardisierung, Leipzig, Juli 1989
- [7] TGL 32610/01, DDR-Standard: Arbeitshygiene. Maximal zulässige Konzentrationen gesundheitsgefährdender Stoffe in der Luft am Arbeitsplatz. Termini, Definitionen, Allgemeine Forderungen. Verlag für Standardisierung, Leipzig, Juli 1989
- [8] TGL 42696, Fachbereichsstandard: Aromatische Nitro- und Aminoverbindungen. Eigenschaften und Schutzmaßnahmen. Verlag für Standardisierung, Leipzig, Mai 1985
- [9] TGL 45247, Fachbereichsstandard: Anilin. Eigenschaften und Schutzmaßnahmen. Verlag für Standardisierung, Leipzig, November 1987

5 Gesetzliche Regelungen zu Azofarbstoffen

5.1 Einstufung

1981 wurden Azofarbstoffe auf Benzidin-, 3,3'-Dichlorbenzidin-, 3,3'-Dimethoxybenzidin- und 3,3'-Dimethylbenzidinbasis in der TRGS 900 als Krebsverdachtsstoffe (III B) eingestuft. Ab 1988 galt für Azofarbstoffe die entsprechende Einstufung (III A 1, A 2 oder B) des potenziell freisetzbaren krebserzeugenden Amins. Im April 1990 erfolgte die Aufnahme der wasserlöslichen Azofarbstoffe in den Anhang II der GefStoffV mit folgendem Absatz:

„Die besonderen Vorschriften des Anhangs II Nr. 1.2 gelten auch für den Umgang mit wasserlöslichen Azofarbstoffen mit einer krebserzeugenden Aminkomponente und deren Zubereitungen. Diese Azofarbstoffe und deren Zubereitungen sind vom Arbeitgeber entsprechend ihrem Gehalt an potentiell durch reduktive Azospaltung freisetzbarem krebserzeugendem Amin einzustufen.“

Im Juni 1991 wurde der Geltungsbereich auf alle Azofarbstoffe erweitert, die krebserzeugende aromatische Amine abspalten können. In der vom 1. November 1993 bis zum 31. Dezember 2004 gültigen Fassung der GefStoffV fanden sich die Regelungen zu Azofarbstoffen im § 35 wieder. Sie wurden nicht in die am 1. Januar 2005 in Kraft getretene Neufassung der GefStoffV

übernommen, sondern in die im Juli 2005 veröffentlichte Neufassung der TRGS 905 überführt. Eine Übersicht zu eingestuftem Azofarbstoffen findet sich in Tabelle 5.1.

Azopigmente sind bisher nicht als krebserzeugend eingestuft, auch wenn die formale reduktive Azospaltung zu krebserzeugenden Aminen führen würde.

Eine Zusammenstellung von Azofarbstoffen, die nach TRGS 905 in krebserzeugende aromatische Amine gespalten werden können, enthalten die unter [1; 2] veröffentlichten Listen (Stand: 2001). Sie ermöglichen die Identifizierung von krebserzeugenden Azofarbstoffen über die Colour-Index-Nummer und die Colour-Index-Bezeichnung (generic name). Das 2009 als K2 eingestufte 3,3'-Diaminobenzidin ist in älteren Zusammenstellungen nicht berücksichtigt.

5.2 Weitere Regelungen zu Azofarbstoffen

In Tabelle 5.2 sind weitere über Einstufungen hinausgehende Regelungen zu Azofarbstoffen ausgeführt.

Tabelle 5.1:
Einstufung von Azofarbstoffen (Kategorie 1 oder 2, GHS: 1A oder 1B)

Azofarbstoff	Einstufung durch				
	TRGS 900	TRGS 500/910	GefStoffV'	EU	TRGS 905
Azofarbstoffe, die krebserzeugende Amine abspalten können	1988 III A1/2	1990/91	1990 (hydro) 1991 (lipo) Anhang II		2005
Azofarbstoffe auf Benzidinbasis	1988 III A1	1990/91	1993 (§ 35) 1990 (hydro) 1991 (lipo) Anhang II	1997 K2	2005
Azofarbstoffe auf 3,3'-Dimethoxybenzidinbasis	1988 III A2	1990/91	1993 (§ 35) 1990 (hydro) 1991 (lipo) Anhang II	1998 K2	2005
Azofarbstoffe auf o-Tolidinbasis	1988 III A2	1990/91	1993 (§ 35) 1990 (hydro) 1991 (lipo) Anhang II	1998 K2	2005
(7-(4,6-Bis-(2-ammoniopropylamino)-1,3,5-triazin-2-ylamino)-4-hydroxy-3-((2-methoxyphenyl)azo)-naphthalin-2-sulfonat)monoformiat [CAS-Nr. 108225-03-2]		1994	1994 (§ 35)	2001 K2	2005
Dinatrium-4-amino-3-((4'-((2,4-diaminophenyl)azo)-(1,1'-biphenyl)-4-yl)azo)-5-hydroxy-6-(phenylazo)-naphthalin-2,7-disulfonat, Direct Black 38 [CAS-Nr. 1937-37-7]	1988 III A1	1991	1990 Anhang II	1997 K2	2005
Dinatrium-3,3'-((1,1'-biphenyl)-4,4'-diyl-bis(azo))-bis(4-aminonaphthalin-1-sulfonat), Direct Red 28 [CAS-Nr. 573-58-0]	1988 III A1	1991	1993 (§ 35) 1990 Anhang II	1997 K2	2005
			1993 (§ 35)		

5 Gesetzliche Regelungen zu Azofarbstoffen

Azofarbstoff	Einstufung durch				
	TRGS 900	TRGS 500/910	GefStoffV ¹	EU	TRGS 905
Dinatrium-[5-[(4'-((2,6-dihydroxy-3-((2-hydroxy-5-sulfophenyl)azo)phenyl)azo)(1,1'-biphenyl)-4-yl)-azo]salicylato(4-)]cuprat(2-), Direct Brown 95 [CAS-Nr. 16071-86-6]	1988 III A1	1991	1990 Anhang II 1993 (§ 35)	1993 K2	2005
6-Hydroxy-1-(3-isopropoxypropyl)-4-methyl-2-oxo-5-[4-(phenylazo)phenylazo]-1,2-dihydro-3-pyridin-carbonitril, Disperse Orange 149 [CAS-Nr. 85136-74-9]		1993	1993 Anhang II 1993 (§ 35)	2001 K2	2005
(Methylenbis(4,1-phenylenazo(1-(3-(dimethylamino)propyl)-1,2-dihydro-6-hydroxy-4-methyl-2-oxopyridin-5,3-diy)))1,1'-dipyridiniumdichloriddihydrochlorid [EG 401-500-5]	1988 III A1	1991	1990 Anhang II 1993 (§ 35)	2004 K2	2005
Tetranatrium-3,3'-((1,1'-biphenyl)-4,4'-diylbis(azo))-bis(5-amino-4-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonat), Direct Blue 6 [CAS-Nr. 2602-46-2]	1988 III A1	1991	1990 Anhang II 1993 (§ 35)	1997 K2	2005
Trinatrium-[4'-(8-acetylamino-3,6-disulfonato-2-naphthylazo)-4''-(6-benzoylamino-3-sulfonato-2-naphthylazo)-biphenyl-1,3',3'',1''''-tetraolato-O,O',O'',O''']kupfer(II) [CAS-Nr. 164058-22-4]				2004 K2	

¹ hydro = hydrophil, lipo = lipophil

Tabelle 5.2:
Weitere Regelungen zu Azofarbstoffen

Vorschrift	Monat/Jahr	Bemerkungen
TRGS 614 Verwendungsbeschränkungen für Azofarbstoffe, die in krebserzeugende aromatische Amine gespalten werden können [3]	9/1993	Die Beschränkungen beziehen sich auf folgende Amine: Biphenyl-4-ylamin (92-67-1), Benzidin (92-87-5), 4-Chlor-o-toluidin (95-69-2), 2-Naphthylamin (91-59-8), 4-o-Tolylazo-o-toluidin (97-56-3), 2-Amino-4-nitrotoluol (99-55-8), 4-Chloranilin (106-47-8), 2,4-Diaminoanisol (615-05-4), 4,4'-Diaminodiphenylmethan (101-77-9), 3,3'-Dichlorbenzidin (91-94-1), 3,3'-Dimethoxybenzidin (119-90-4), 4,4'-Bi-o-toluidin (119-93-7), 4,4'-Methylendi-o-toluidin (838-88-0), p-Kresidin (120-71-8), 2,2'-Dichlor-4,4'-methyldianilin (101-14-4), 4,4'-Oxydianilin (101-80-4), 4,4'-Thiodianilin (139-65-1), o-Toluidin (95-53-4), 4-Methyl-m-phenyldiamin (95-80-7), 2,4,5-Trimethylanilin (137-17-7)
	5/1999	Aufnahme von: 4-Aminoazobenzol (60-09-3), 2-Methoxyanilin (90-04-0), 4-Amino-3-fluorphenol (399-95-1), 6-Amino-2-ethoxynaphthalin
	3/2001	Übernahme der Verbote aus der Bedarfsgegenständeverordnung
Bedarfsgegenständeverordnung [4]	7/1994, 4/1997 und 1/2004	Beim Herstellen oder Behandeln von Textil- und Ledererzeugnissen, die längere Zeit mit der menschlichen Haut oder der Mundhöhle direkt in Berührung kommen können, dürfen die o.g. Azofarbstoffe nicht verwendet werden. Dies gilt insbesondere für: Kleidung, Bettwäsche, Handtücher, Haarteile, Perücken, Hüte, Windeln und sonstige Toilettenartikel, Schlafsäcke, Schuhe, Handschuhe, Uhrarmbänder, Handtaschen, Geldbeutel und Brieftaschen, Aktentaschen, Stuhlüberzüge, Brustbeutel, Textil- und Lederspielwaren und Spielwaren mit Textil- oder Lederbekleidung, für den Endverbraucher bestimmte Garne und Gewebe
Richtlinie 2002/61/EG vom 19. Juli 2002 zur 19. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates betreffend Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Azofarbstoffe). Ab Juni 2009 in Anhang XVII der REACH-Verordnung 1907/2006.	9/2002	Die o.g. Azofarbstoffe dürfen nicht verwendet werden in Textil- und Ledererzeugnissen, die mit der menschlichen Haut oder der Mundhöhle direkt und längere Zeit in Berührung kommen können, wie: Kleidung, Bettwäsche, Handtücher, Haarteile, Perücken, Hüte, Windeln und sonstige Toilettenartikel, Schlafsäcke, Schuhe, Handschuhe, Uhrarmbänder, Handtaschen, Geldbeutel und Brieftaschen, Aktentaschen, Stuhlüberzüge, Brustbeutel, Textil- und Lederspielwaren und Spielwaren mit Textil- oder Lederbekleidung, für den Endverbraucher bestimmte Garne und Gewebe.

Literatur

- [1] Azofarbstoffe, die in krebserzeugende Amine gemäß TRGS 614 (Ausgabe März 2001) spalten können. Hrsg.: Industrievereinigung Farbstoffe und organische Pigmente im Verband der Chemischen Industrie. www.vci.de/template_downloads/tmp_VCIInternet/115196AzoTR614.pdf?DokNr=115196&p=101
- [2] Opinion of the Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products intended for consumers concerning the safety review of the use of certain azo-dyes in cosmetic products. 2002. http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/sccp/documents/out155_en.pdf
- [3] Technische Regel für Gefahrstoffe: Verwendungsbeschränkungen für Azofarbstoffe, die in krebserzeugende aromatische Amine gespalten werden können (TRGS 614). Ausg. 3/2001. BArbBl. (2001) Nr. 3, S. 129-133
- [4] 2. Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung vom 15.07.1994. BGBl. I (1994), S. 1670-1671

6 Allgemeine Vorbemerkungen zu den Kapiteln 7 bis 20

Die folgenden Kapitel beschreiben das Vorkommen und die Verwendung von aromatischen Aminen und Azofarbstoffen an Arbeitsplätzen sowie mögliche Expositionen in der Vergangenheit und heute.

Die Gliederung nach Branchen wurde einer Gliederung nach Stoffen vorgezogen, weil bei BK-Recherchen anlässlich von Blasenkrebsfällen häufig nicht bekannt ist, ob und, wenn ja, welchen aromatischen Aminen oder Azofarbstoffen Versicherte in der Vergangenheit möglicherweise ausgesetzt waren. Weiterhin wurde aus dem gleichen Grund darauf verzichtet, die branchenspezifischen Kapitel im Gegensatz zu den allgemeinen nach freien Aminen und Azofarbstoffen zu gliedern, da in einigen Branchen beide Stoffgruppen auftreten.

Da Art und Umfang der Informationen aus den einzelnen Branchen sehr unterschiedlich sind, ist eine einheitlich gegliederte Darstellung der branchenspezifischen Beiträge nicht möglich. Es wird jedoch versucht, Arbeits- und Verfahrensabläufe möglichst ausführlich zu beschreiben und verwendete amin- und azofarbstoffhaltige Produkte zu identifizieren und zu benennen. Liegen quantitative Angaben zu Amingehalten in Arbeitsstoffen vor, sind auch diese genannt. Weiterhin werden mögliche bzw. übliche Expositionsdauern abgeschätzt und Angaben zu infrage kommenden Hautkontakten gemacht.

Wenn vorhanden, werden gemessene Luftkonzentrationen und Werte in biologischem Material angegeben. Hier zeigt sich, dass das vorliegende Datenmaterial alles in allem nur wenig belastbar ist und Datenmengen, die statistische Auswertungen erlauben würden, so gut wie nicht vorliegen.

Einige Informationen über aromatische Amine und Azofarbstoffe, die bereits in den allgemeinen Kapiteln beschrieben sind, werden teilweise in branchenspezifischen Kapiteln wiederholt. Da verschiedene Stoffe für mehrere Branchen relevant sind, können auch in den branchenspezifischen Kapiteln untereinander Dopplungen auftreten. Dies ist gewollt und soll das Recherchieren erleichtern.

7 Chemische Industrie – Herstellung, Abfüllen und Weiterverarbeitung von Aminen

Dieses Kapitel befasst sich mit aromatischen Aminen, die in der chemischen Industrie als Grundstoffe produziert und in der Regel weiterverarbeitet werden/wurden (z. B. primäre Amine zur Produktion von Azofarbstoffen).

Die Informationen stammen größtenteils aus den Begründungspapieren zu den ehemaligen TRK-Werten (Anhänge zur TRGS 901 [1], Stand Juni 2004). Die in kursiver Schrift wiedergegebenen Texte sind Zitate hieraus. Berücksichtigt wurden nur die aromatischen Amine (K1 und K2, sowie in einigen Fällen zusätzlich K3), für die Expositionsdaten vorliegen. Diese Daten wurden überwiegend in den 1980er- und 1990er-Jahren ermittelt. In einigen Fällen liegen auch Daten aus den Jahren 2000 bis 2007 [2] vor. Diese sind besonders gekennzeichnet.

7.1 3,3'-Dichlorbenzidin (CAS-Nr. 91-94-1)

Herstellung und Verwendung

3,3'-Dichlorbenzidin findet vorwiegend Einsatz als Diazotierungskomponente bei der Herstellung von Azopigmenten.

Ergebnisse von Arbeitsbereichsmessungen

Herstellung

Die Herstellung von 3,3'-Dichlorbenzidin erfolgt im geschlossenen System. Die Substanz wird durch Reduktion von o-Nitrochlorbenzol zu dem entsprechenden Hydrazobenzolderivat und anschließender Umlagerung gewonnen.

Fünfundzwanzig personenbezogene 8-h-Schichtmittelwerte von Arbeitsplatzmessungen während der Bedienung der Produktionsanlage, Probenahmen, Apparatekontrollen und versandfertiger Abfüllung liegen für 3,3'-Dichlorbenzidin vor. Das arithmetische Mittel beträgt 0,007 mg/m³. Konzentrationsspitzen liegen zwischen 0,01 und 0,03 mg/m³.

Verwendung

Die Anlieferung erfolgt vorwiegend als technisch wasserfeuchtes Produkt.

Beim Einsatz größerer Produktmengen von 3,3'-Dichlorbenzidin erfolgt die Chargierung geschlossen über Spülcontainer.

Sechs personenbezogene Arbeitsplatzmessungen beim Einbringen von 3,3'-Dichlorbenzidin über Spülcontainer in Diazotierer ergaben Schichtmittelwerte von < 0,006 mg/m³.

Neben der inhalativen Aufnahme kann 3,3'-Dichlorbenzidin auch über die Haut aufgenommen werden.

Expositionswerte vor 1984 [3]:

Bei der Herstellung befindet sich 3,3'-Dichlorbenzidin ständig in Lösung oder Suspension. Das Fertigprodukt wird mit 20 % Restfeuchte abgefüllt. In den verarbeitenden Betrieben besteht nur kurze Zeit je Schicht Exposition gegenüber dem Stoff. Bei der Weiterverarbeitung ohne Überführung in die Trockenform liegen nur niedrige Konzentrationen in der Luft vor. Folgende Konzentrationen wurden festgestellt:

- Herstellung

Der Maximalwert von 45 Messwerten betrug 0,09 mg/m³, das 95-Perzentil < 0,02 mg/m³.

- Verarbeitung

Der Maximalwert von 24 Messwerten betrug 0,22 mg/m³; 14 Werte lagen unterhalb von 0,02 mg/m³.

7.2 4,4'-Diaminodiphenylmethan (CAS-Nr. 101-77-9)

Herstellung und Verwendung

4,4'-Diaminodiphenylmethan wird durch Umsetzung von Anilin mit Formaldehyd in großtechnischen Anlagen hergestellt (Menge: ca. 100.000 t/Jahr) und größtenteils durch Umsetzung mit Phosgen weiterverarbeitet. Kleinere Mengen werden u. a. zur Herstellung von Farbstoffen, Kunststoffen und als Epoxidhärter in Drahtlacken eingesetzt.

Ergebnisse von Arbeitsplatzmessungen

Herstellung von 4,4'-Diaminodiphenylmethan

Aus den Betrieben zur Herstellung von 4,4'-Diaminodiphenylmethan liegen 24 Schichtmittelwerte (ortsfeste und personenbezogene Probenahme) vor. 19 Werte liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze (0,025 mg/m³). In 5 Fällen wurden Werte von 0,1 bis 1 mg/m³ ermittelt.

Verwendung von 4,4'-Diaminodiphenylmethan

- Umsetzung mit Phosgen

Bei 14 Schichtmittelwerten (personenbezogene Probenahme) in zwei Anlagen wurde kein Wert oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden.

- *Sonstige Verarbeitung*

Im Bereich der Verarbeitung von 4,4'-Diaminodiphenylmethan in der Farbstoffproduktion und sonstigen Verarbeitung wurden 12 Schichtmittelwerte (personenbezogene Probenahme) gemessen. Die Konzentrationen liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Beim chargenweisen Befüllen eines Reaktionskessels mit pulverförmigem 4,4'-Diaminodiphenylmethan wurde eine Konzentration von 2,5 mg/m³ festgestellt (Expositionsdauer 2 Stunden).

- *Verladung*

Im Zusammenhang mit Verladearbeiten wurden zwei Kurzzeitwerte (unter 1 Stunde) von 0,05 mg/m³ gemessen.

Expositionswerte von 2000 bis 2007 [2]:

Bei fünf Schichtmessungen beim Einsatz in geschlossenen Anlagen wurden Konzentrationen zwischen 0,001 und 0,004 mg/m³ ermittelt.

7.3 4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin) (CAS-Nr. 101-14-4)

Herstellung und Verwendung

4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin) wird als Härter bzw. als Vernetzungsmittel für Polymere und Epoxidharze eingesetzt, die Isocyanate enthalten. Außerdem kann es zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen verwendet werden.

Ergebnisse von Arbeitsplatzmessungen

Es liegen aus den Bereichen der Polyurethanherstellung, in denen 4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin) als Reaktionskomponente zugesetzt wird, 9 Schichtmittelwerte zwischen < 0,01 mg/m³ und 0,18 mg/m³ vor. In dem Betrieb mit der höchsten vorgefundenen Konzentration von 0,18 mg/m³ konnten durch Einbau einer Absauganlage die Expositionskonzentrationen auf unter 0,02 mg/m³ gesenkt werden.

7.4 o-Toluidin (CAS-Nr. 95-53-4)

Herstellung und Verwendung

o-Toluidin wird in geschlossenen Anlagen durch katalytische Hydrierung von o-Nitrotoluol hergestellt.

Verwendet wird o-Toluidin als Ausgangsstoff für chemische Synthesen, wobei die Herstellung von Farbstoffen im Vordergrund steht.

Ergebnisse von Arbeitsbereichsmessungen

Herstellung von o-Toluidin:

Aus dem Bereich der Herstellung von o-Toluidin liegen 35 Schichtmittelwerte (ab 1986) vor. 60 % der Werte sind unter der Nachweisgrenze (0,01 mg/m³). 30 % der Messergebnisse liegen im Bereich zwischen 0,01 und 1 mg/m³. Die restlichen Werte erreichen maximal 3 mg/m³.

Verwendung als Einsatzstoff bei Synthesen:

Es liegen 43 Schichtmittelwerte vor. In 34 Fällen wurde die Nachweisgrenze nicht erreicht. Die restlichen Ergebnisse liegen zwischen 0,04 und 0,2 mg/m³.

Abfüllen und Umfüllen von o-Toluidin:

Aus den Bereichen Fassabfüllung und Entleerung von Fässern und Kesselwagen liegen 10 Schichtmittelwerte vor. 50 % der Werte liegen unter der Nachweisgrenze. Es wurden Spitzenkonzentrationen bis zu 20 mg/m³ gemessen. Bei der Abfüllung tragen die Arbeitnehmer persönliche Schutzausrüstung (Atemschutz, Schutzanzug).

Neben der inhalativen Aufnahme kann o-Toluidin auch über die Haut aufgenommen werden.

Expositionswerte von 2000 bis 2007 [2]:

Von Herstellung und Verwendung (geschlossene Anlagen) liegen insgesamt 45 Expositionsmessungen vor. Der Wertebereich beträgt 0,0005 bis 0,11 mg/m³. Das 95-Perzentil liegt bei 0,05 mg/m³, das 90-Perzentil bei 0,02 mg/m³.

7.5 2,4-Toluylendiamin (CAS-Nr. 95-80-7)

Herstellung und Verwendung

2,4-Toluylendiamin wird im allgemeinen im Gemisch mit anderen Isomeren durch katalytische Hydrierung (mit Raney-Nickel) von Dinitrotoluol (-Isomergemischen) (Menge: ca. 110.000 t 2,4-TDA/Jahr/alte Bundesrepublik) hergestellt und größtenteils durch Umsetzung mit Phosgen zu Toluylendiisocyanat in geschlossenen Anlagen weiterverarbeitet. Kleinere Mengen werden zu organischen Zwischenprodukten und Azofarbstoffen umgesetzt.

Ergebnisse von Arbeitsbereichsmessungen

Herstellung von 2,4-Toluylendiamin

Aus Herstellbetrieben liegen 15 personenbezogene und 12 ortsfest gemessene Schichtmittelwerte vor. Außer einem Messergebnis von 0,07 mg/m³ lagen alle Ergebnisse unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,02 mg/m³ bei personenbezogener Probenahme.

Verwendung von 2,4-Toluyldiamin

- zur Herstellung von Toluyldiisocyanat

14 Messergebnisse (2 ortsfest/12 personenbezogen) liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,02 mg/m³,

- sonstige Verwendung

Aus 4 Arbeitsbereichen liegen insgesamt 23 Schichtmittelwerte (20 personenbezogen/3 ortsfest) unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,02 mg/m³. Da das Expositionsmuster in diesen Fällen durch kurzzeitige Expositionsmöglichkeiten gekennzeichnet ist, wurden zusätzlich 19 Kurzeitexpositionen von 0,1 bis 1 Stunde Dauer gemessen.

Der höchste gemessene Wert betrug 0,04 mg/m³.

Neben der inhalativen Aufnahme kann 2,4-Toluyldiamin auch über die Haut aufgenommen werden.

Expositionswerte von 2000 bis 2007 [2]:

Bei gelegentlichem Einsatz in einem Technikum wurden neun Konzentrationswerte zwischen 0,001 und 0,07 mg/m³ ermittelt. Der arithmetische Mittelwert betrug 0,014 mg/m³.

7.6 2-Amino-4-nitrotoluol (CAS-Nr. 99-55-8)

Herstellung und Verarbeitung

Die Substanz wird als Diazotierungskomponente unter anderem zur Herstellung von Färbesalzen verwendet. Der Einsatz erfolgt meist mit einer Restfeuchte von ca. 10 % Wasser. Es handelt sich um Batch-Prozesse, die im Wechsel mit anderen Produktionen durchgeführt werden. Die Belastung der Mitarbeiter ist daher in der Regel kürzer als die Schichtlänge und erstreckt sich auf Produktionskampagnen von jeweils mehreren Wochen.

Ergebnisse von Arbeitsplatzmessungen

Ergebnisse liegen vor für das Isolieren der Verbindung mit Hilfe einer Nutsche, das Abfüllen, das Mahlen des getrockneten Produkts sowie das Chargieren in einem Reaktionskessel (z. T. mit Hilfe mechanischer Fasskipp-Vorrichtungen). Die Messungen haben orientierenden Charakter. Schon wegen der Unsicherheiten des Analysenverfahrens, aber auch wegen Lücken in der Arbeitsbereichsanalyse wurde eine Auswertung nach TRGS 402 nicht durchgeführt. Insgesamt liegen 11 Messungen vor. Der Mittelwert liegt bei 0,26 mg/m³, Spitzenwerte lagen bei 0,7 mg/m³. Ein TRK-Wert von 0,5 mg/m³ kann in den untersuchten Arbeitsbereichen im Wesentlichen eingehalten werden. Gegebenenfalls sind ergänzende technische Maßnahmen möglich. In Sonderfällen muss Atemschutz eingesetzt werden.

Neben der inhalativen Aufnahme kann 2-Amino-4-nitrotoluol auch über die Haut aufgenommen werden.

7.7 Auramin (CAS-Nr. 492-80-8)

Ergebnisse von Arbeitsbereichsmessungen

Aus der Produktion von Auramin liegen 9 Messergebnisse (personenbezogene Probenahme) vor. Die Ergebnisse wurden beim Mahlen, Mischen und Abfüllen von festem Auramin ermittelt. 2 Werte sind unter der Nachweisgrenze, 6 Werte liegen im Bereich zwischen 0,01 und 0,03 mg/m³, 1 Messergebnis erreicht 0,5 mg/m³.

Messergebnisse von 0,5 mg/m³ Gesamtstaub beim Ab- bzw. Umfüllen von feingemahlten Feststoffen werden erfahrungsgemäß selbst bei Vorhandensein einer gut funktionierenden Absauganlage erreicht, so dass bei solchen Tätigkeiten das Tragen von persönlicher Schutzausrüstung unverzichtbar ist.

Um die Staubbelastung bei der Verarbeitung von Auramin und den entsprechenden Auramin-Salzen (Chlorid, Sulfat) zu vermeiden, werden die Farbstoffe überwiegend in Form von flüssigen Zubereitungen angeboten. Bei Verwendung dieser Flüssigmarken ist von einer dauerhaft sicheren Einhaltung des TRK-Wertes auszugehen.

Anmerkung: Der nicht mehr gültige TRK-Wert betrug 0,08 mg/m³.

7.8 3,3'-Diaminobenzidin (CAS-Nr. 91-95-2)

Herstellung und Verwendung

3,3'-Diaminobenzidin findet vorwiegend Einsatz als Diazotierungskomponente bei der Herstellung von Azopigmenten.

Die Anlieferung erfolgt vorwiegend als technisch wasserfeuchtes Produkt.

Ergebnisse von Arbeitsbereichsmessungen

Die Herstellung von 3,3'-Diaminobenzidin erfolgt im geschlossenen System. Der Stoff wird durch Substitution von 3,3'-Dichlorbenzidin synthetisiert.

Für die Sackabfüllung vom Fertigprodukt 3,3'-Diaminobenzidin liegen vier 8-h-Schichtmittelwerte vor.

Die Messergebnisse der sechs personenbezogenen Arbeitsplatzmessungen betragen im Durchschnitt 0,02 mg/m³. Zwei Konzentrationsspitzen liegen bei 0,03 und 0,08 mg/m³. Eine ortsbezogene Messung ergab 0,01 mg/m³.

Neben der inhalativen Aufnahme kann 3,3'-Diaminobenzidin auch über die Haut aufgenommen werden.

7.9 3,3'-Dimethoxybenzidin (CAS-Nr. 119-90-4)

Herstellung und Verwendung

3,3'-Dimethoxybenzidin findet vorwiegend Einsatz als Diazotierungs-komponente bei der Herstellung von Azofarbstoffen.

Ergebnisse von Arbeitsbereichsmessungen

Herstellung

3,3'-Dimethoxybenzidin wird durch Reduktion von o-Nitroanisol und anschließender Umlagerung hergestellt.

In einer geschlossenen Produktionsanlage für 3,3'-Dimethoxybenzidin (Freianlage) wurde während Kontrollgängen und Probenahmen gemessen.

Insgesamt liegen vierzehn 8-h-Schichtmittelwerte vor. Sechs Messergebnisse betragen $< 0,006 \text{ mg/m}^3$ für die personenbezogenen und acht ebenfalls $< 0,006 \text{ mg/m}^3$ für die ortsbezogenen Arbeitsplatzmessungen.

Verwendung

Die Anlieferung erfolgt vorwiegend als technisch wasserfeuchtes Produkt. 3,3'-Dimethoxybenzidin wird typischerweise in kleinen Chargen eingesetzt.

Beim Chargieren von Fassware mit Hilfe von Flurfördergerät mit Einfülltechnik in Kessel mit vorhandener Innenabsaugung wurden folgende Werte gemessen:

Zwei Schichtmittelwerte von personenbezogenen Arbeitsplatzmessungen, beim Eintrag von 3,3'-Dimethoxybenzidin als Fassware mit Kippeinrichtung in Diazotierkessel, liegen bei 0,02 und $0,06 \text{ mg/m}^3$.

Die Schichtmittelwerte von zwei ortsbezogenen Arbeitsplatzmessungen liegen beide bei $0,01 \text{ mg/m}^3$.

Beim Eintrag von 3,3'-Dimethoxybenzidin-Hydrochlorid (30 % Wasser) aus Trommeln mit PE-Sack in Diazotierkessel wurden fünfzehn Arbeitsplatzmessungen durchgeführt. Die Schichtmittelwerte (1987 bis 1991) von dreizehn personenbezogenen und zwei ortsbezogenen 0,2- bis 2,4-h-Arbeitsplatzmessungen liegen bei $< 0,02 \text{ mg/m}^3$.

Neben der inhalativen Aufnahme kann 3,3'-Dimethoxybenzidin auch über die Haut aufgenommen werden.

7.10 3,3'-Dimethylbenzidin (CAS-Nr. 119-93-7)

Herstellung und Verwendung

3,3'-Dimethylbenzidin findet vorwiegend Einsatz als Diazotierungs-komponente bei der Herstellung von Azopigmenten.

Ergebnisse von Arbeitsbereichsmessungen

Die Herstellung von 3,3'-Dimethylbenzidin erfolgt im geschlossenen System. Die Substanz wird durch Reduktion von o-Nitrotoluol und anschließender Umlagerung synthetisiert.

Herstellung

Für die Herstellung von 3,3'-Dimethylbenzidin liegt der Konzentrationsmittelwert von 8-h-Schichtmittelwerten von ortsbezogenen Arbeitsplatzmessungen unterhalb $0,006 \text{ mg/m}^3$.

Verwendung

Die Anlieferung erfolgt vorwiegend als technisch wasserfeuchtes Produkt. 3,3'-Dimethylbenzidin wird typischerweise in kleinen Chargen eingesetzt.

Beim Chargieren von Fassware mit Hilfe von Flurfördergerät mit Einfülltechnik in Kessel mit vorhandener Innenabsaugung wurden folgende Werte gemessen:

Zwei personenbezogene Arbeitsplatzmessungen beim Eintrag von 3,3'-Dimethylbenzidin als Fassware mit Kippeinrichtung in Diazotierkessel ergaben Schichtmittelwerte von $0,02/0,02 \text{ mg/m}^3$.

Neben der inhalativen Aufnahme kann 3,3'-Dimethylbenzidin auch über die Haut aufgenommen werden.

7.11 p-Kresidin (CAS-Nr. 120-71-8)

Herstellung, Konfektionierung und Verwendung

p-Kresidin wird durch katalytische Hydrierung von 3-Nitro-4-methoxy-toluol diskontinuierlich hergestellt und durch Destillation gereinigt (ca. 300 bis 400 t/Jahr). Das Endprodukt wird flüssig in Fässer und Tankbehälter abgefüllt, teils auf einer Schuppenwalze zur Kristallisation gebracht (Schmelzpunkt: $51,5 \text{ °C}$) und mit Hilfe einer abgesaugten Abfüllanlage in Trommeln abgefüllt.

p-Kresidin wird als Ausgangsprodukt für Azofarbstoffe als Kuppelungskomponente eingesetzt.

Ergebnisse von Arbeitsbereichsmessungen

Herstellung

Bei der Hydrierung unter hohem Druck und der Destillation im Vakuum sind nur geringe Expositionen zu erwarten.

Aus diesem Bereich liegen 10 personenbezogene Meßergebnisse im Bereich kleiner Bestimmungsgrenze bis $0,065 \text{ mg/m}^3$ vor.

Konfektionierung

Für die Exposition relevant sind die Abfüllung von geschmolzenem heißem *p*-Kresidin in Fässern und die Kristallisation mittels Schuppenwalze, Abschuppung und Abfüllung in Trommeln.

Bei der Fassabfüllung wurden 5 Messwerte von 0,13; 0,34; 0,4; 0,56 und $0,8 \text{ mg/m}^3$ für Abfüllzeiten bis zu 2 Stunden gemessen. Eine Umrechnung auf die Schichtlänge von 8 Stunden (TRGS 402, Pkt. 3.10) ist an diesem Arbeitsplatz (Fassabfüllung) nicht sinnvoll, da in der übrigen Arbeitszeit Abfüllungen von geschmolzenen aromatischen Aminen wie z. B. 2,4-Diaminotoluol, *p*-Toluidin, Phenyldiaminen bzw. von bei Raumtemperatur flüssigem *o*-Toluidin, *o*-Chloranilin sowie nicht eingestufteter Amine durchgeführt werden und damit die TRGS 403 anzuwenden ist.

Während der Überwachung der Schuppenwalze und der Feststoffabfüllung wurden *p*-Kresidin-Konzentrationen (6 Schichtmittelwerte) von 0,01 bis $0,17 \text{ mg/m}^3$ ermittelt.

Anmerkung: Mit Veröffentlichung der TRGS 402, Ausgabe Juni 2008, wurde die TRGS 403 (Bewertung von Stoffgemischen in der Luft am Arbeitsplatz) und die TRGS 402, Ausgabe 1997, aufgehoben.

Verwendung

Für die Exposition ebenfalls bedeutsam ist der Einsatz von festem *p*-Kresidin aus Trommeln.

Hier wurde das Kippen von *p*-Kresidin-Schuppen in 2 Arbeitsbereichen gemessen. Dabei wird der Inhalt der geöffneten Trommeln mit Hilfe eines Gabelstaplers über einen Trichter in abgesaugte Reaktionskessel gekippt. Es liegen 9 personenbezogene Messergebnisse bei Probennamendauer von 0,1 - 4 Stunden von $0,06 - 1,8 \text{ mg/m}^3$ (im Mittel $0,54 \text{ mg/m}^3$) und 2 ortsfeste Messwerte von $0,36$ und $0,47 \text{ mg/m}^3$ vor.

Neben der inhalativen Aufnahme kann *p*-Kresidin auch über die Haut aufgenommen werden.

7.12 *p*-Chloranilin (CAS-Nr. 106-47-8)

Herstellung und Verwendung

Herstellung

p-Chloranilin wird durch katalytische Hydrierung von 1-Chlor-4-nitrobenzol hergestellt und durch Destillation gereinigt. Hydrierung und Destillation werden im geschlossenen System durchgeführt.

Die Zwischenlagerung erfolgt in beheizbaren Tankbehältern. Da *p*-Chloranilin einen hohen Schmelzpunkt von $70 \text{ }^\circ\text{C}$ hat, muß das Produkt in den Tanks sowie Befüll- und Entnahmeleitungen

bei ca. $80 \text{ }^\circ\text{C}$ flüssig gehalten werden. Die Abgabe des Reinproduktes erfolgt flüssig aus den Tankbehältern in Tankwagen und Container unter Gaspendingelung, in Fässer unter Absaugung. Eine Teilmenge des Reinproduktes wird zu Schuppen konfektioniert.

Bei einem Hersteller wird die Hauptmenge des Reinproduktes aus einem Tankbehälter über geschlossene Leitung als flüssige Schmelze auf ein gekapseltes Kühlband gegeben, über einen geschlossenen Wasserkreislauf unter den Schmelzpunkt abgekühlt, abgeschabt und als Schuppen in Fässer abgefüllt.

Die erstarrte Schmelze wird an der Umlenkung gebrochen und mit Schabemesser abgenommen. Die Schuppenware (Produkttemperatur ca. $40 \text{ }^\circ\text{C}$) fällt über geschlossenes System in Fässer. Das Faß steht auf einem Drehteller, so daß der Einstellsack schnell verschlossen werden kann. Sowohl das Verschließen als auch der Wechsel der Fässer wird unter Absaugung durchgeführt.

Die Reinigung des Kühlbandes erfolgt diskontinuierlich am Ende der Produktionskampagne bzw. bei Produktwechsel unter Einwegoverall und Atemschutz.

Der Arbeitsbereich Kühlband mit Faßabfüllung für die Schuppenware ist überdacht und zweiseitig eingehaust. Das Kühlband mit einer verfahrensbedingten Länge von ca. 15 m wird an mehreren Stellen abgesaugt. Die Abluft aus den Bereichen Kühlband und Flüssigprodukt-Abfüllung wird einer Abgasreinigung zugeführt.

Verwendung

p-Chloranilin wird zur Herstellung von organischen Zwischenprodukten und zu Farbstoffsynthesen eingesetzt. Dazu muß *p*-Chloranilin aufgeschmolzen und die Schmelze gefördert oder als Feststoff eingetragen werden.

Ergebnisse der Arbeitsbereichsmessungen

Insgesamt sind von zwei Herstellern und drei Verwendern 96 Meßergebnisse als Schichtmittelwerte aus den Jahren 1993/94 für *p*-Chloranilin bekannt (Bestimmungsgrenze: $0,01$ bzw. $0,004 \text{ mg/m}^3$).

Meßergebnisse vor 1993 wurden mit nachweisschwächeren Labormethoden mit Bestimmungsgrenzen bis 1 mg/m^3 erhalten. Von diesen Werten blieben die Schichtmittelwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze ($< 0,5$ und $< 1 \text{ mg/m}^3$) für dieses TRK-Begründungspapier unberücksichtigt, da diese Bestimmungsgrenzen oberhalb des TRK-Wertes für *p*-Chloranilin liegen und damit die Mindestanforderung an die Bestimmungsgrenze des Analysenverfahrens nach TRGS 402 nicht erfüllt ist.

1. Herstellung

Von einem Hersteller liegen aus den Bereichen Hydrierung, Destillation und Flüssigabfüllung 36 personenbezogene Meßergebnisse als Schichtmittelwerte vor. Die Meßergebnisse liegen bei den im Druckbereich bzw. im Vakuum sowie unter Gaspendingelung durchgeführten Verfahrensschritten überwiegend unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Effektiv gefundene Konzentrationen liegen bei 0,042 und 0,083 mg/m³ als Schichtmittelwerte.

Von einem zweiten Hersteller sind 13 personenbezogene Schichtmittelwerte (1993/94) aus den Arbeitsbereichen Hydrierung, Katalysatorabtrennung und Destillation bekannt.

Alle drei Arbeitsbereiche befinden sich in einem geschlossenen Betriebsgebäude.

Hydrierung: 0,02 mg/m³

Kat.-Abtrennung: 0,01 (N = 2); 0,05; 0,06; 0,09; 0,10 mg/m³

Destillation: 0,01; 0,02; 0,06; 0,07; 0,09; 0,10 mg/m³

Die Exposition wird während Kontrolltätigkeiten vor Ort überwacht.

Expositionsrelevant ist insbesondere der Arbeitsbereich Verschuppung des p-Chloranilins mit Faßabfüllung. In diesem Arbeitsbereich sind 20 Mitarbeiter gelegentlich tätig. Als persönliche Schutzmaßnahme werden Einwegoveralls eingesetzt.

Bei dem zweiten Hersteller wurden 1992 bis 1994 insgesamt 23 personen- und 11 ortsbezogene Schichtmittelwerte beim Bedienen des Kühlbands und der Schuppenabfüllung (bis 90 Fässer à 200 l/Schicht) sowie bei Reinigungstätigkeiten am Kühlband gemessen. Schichtmittelwerte vor 1992 blieben unberücksichtigt, da sie für den Stand der Technik der letzten 3 Jahre nicht repräsentativ sind.

Die personenbezogenen Schichtmittelwerte für die Abfüllung von festem p-Chloranilin als Schuppen bei erhöhter Produkttemperatur (ca. 40 °C) liegen zu 43 % unterhalb von 0,1 mg/m³ und zu 30 % oberhalb von 0,2 mg/m³. Der Höchstwert beträgt 1,9 mg/m³.

Der Streubereich ist repräsentativ für die Schuppenabfüllung am Kühlband (verfahrensbedingte Länge 15 m) bei bestimmungsgemäßem Betrieb. Die höheren Werte und der gegebene Streubereich werden dadurch erklärt, daß in diesem Arbeitsbereich der Stoff p-Chloranilin sowohl als Gas bzw. Dampf als auch in Partikelform in der Luft auftreten kann.

Der Dampfdruck $p_{40^\circ\text{C}}$ liegt für p-Chloranilin bei 0,26 hPa. Die Sättigungskonzentration errechnet sich unter diesen Bedingungen zu 1,3 g/m³ für p-Chloranilin.

2. Verwendung

Aus dem Bereich Verwendung liegen insgesamt 13 personenbezogene Schichtmittelwerte aus zwei verschiedenen Produktionsbetrieben vor.

Pharmabereich

Bei der Herstellung eines Arzneimittelwirkstoffs wurden 2 personenbezogene Schichtmittelwerte von 0,1 und 0,3 mg/m³ gemessen. Der Arbeitsvorgang umfaßt den Eintrag von festem

p-Chloranilin als Faßware in den Reaktor. Der Eintrag erfolgt mit Fasskippeinrichtung über eine abgesaugte Kippkabine.

Organische Zwischenprodukte, Farbstoffsynthesen

Von einem Hersteller liegen 11 personenbezogene Schichtmittelwerte vor. Die Messergebnisse beziehen sich auf folgende Tätigkeiten:

Bedienung der Anlagen einschließlich

a) Transport von geschmolzenem p-Chloranilin in Fässern, Öffnen der Fässer und Einsaugen in Reaktionskessel bzw.

b) Übernahme von geschmolzenem p-Chloranilin aus beheizbaren Containern Vorratstanks.

Die Schichtmittelwerte liegen bei < 0,1 (N = 4) und 0,02 (N = 7) mg/m³.

Neben der inhalativen Aufnahme kann p-Chloranilin auch über die Haut aufgenommen werden.

Expositionswerte von 2000 bis 2007 [2]:

Es liegen sechs Messergebnisse von Herstellung und Verwendung in einem Betrieb vor. Die Konzentrationen betragen 0,0001 bis 0,005 mg/m³.

7.13 p-Toluidin (CAS-Nr. 106-49-0)

Herstellung und Verwendung

Herstellung

p-Toluidin wird durch katalytische Hydrierung aus 4-Nitrotoluol hergestellt und destillativ gereinigt. Die Hydrierung, Katalysatorabtrennung und destillative Reinigung werden in geschlossenen Systemen durchgeführt.

Die Abgabe des Produktes erfolgt in beheizten Containern, in Fässern oder nach Kristallisation an einer Kühlwalze als Schuppen in Trommeln.

Die Abfüllung von geschmolzenem p-Toluidin in Fässer erfolgt mit Spundlochabsaugung. Sowohl die Kühlwalze als auch die Abfüllanlage für p-Toluidin als Schuppen werden abgesaugt.

Die Abluft wird einer zentralen Abluftreinigungsanlage zugeführt.

Verwendung

p-Toluidin dient als Ausgangsprodukt für eine Vielzahl von organischen Synthesen.

Die Verwender übernehmen das p-Toluidin über geschlossene Rohrleitung, in Containern, in Fässern bzw. Trommeln.

Chemische Umsetzungen erfolgen in geschlossenen Apparaturen.

Da der Schmelzpunkt für *p*-Toluidin bei 44 °C liegt, müssen Leitungen und Behälter auf mindestens 60 °C beheizt sein, um das Ausgangsprodukt für den Transport bzw. die Zwischenlagerung flüssig zu halten.

Verwender, die in wenigen Produktionskampagnen pro Jahr *p*-Toluidin in kleineren Mengen einsetzen, übernehmen typischerweise diesen Einsatzstoff aus Fässern.

Das *p*-Toluidin muß entweder als Feststoff (Schuppen) eingetragen oder aufgeschmolzen und bei erhöhter Temperatur gefördert werden. Hierzu wird das *p*-Toluidin in Wärmekammern aufgeschmolzen, die Fässer mit der Schmelze vor Ort transportiert und der Einsatzstoff über Vakuum in den Reaktionskessel eingesaugt. Die Wärmekammern werden abgesaugt und sind an die zentrale Abluftreinigungsanlage angeschlossen.

Bei einem Verwender wird für den Eintrag von aufgeschmolzenem *p*-Toluidin aus Fässern in den Reaktionskessel eine Sauglanze eingesetzt, die über einen Linearantrieb verfügt und pneumatisch absenkbar ist. An der Sauglanze ist ein Absaugtrichter so angebracht, daß während der Kesselbefüllung mit aufgeschmolzenem *p*-Toluidin am Faßspundloch vollständig abgesaugt wird. Innerhalb des Absaugtrichters befindet sich ein Abstreifring, der beim Hochfahren der Lanze anhaftende Schmelze von *p*-Toluidin in das Faß zurücktropfen läßt.

Die ca. 60 °C heiße Schmelze von *p*-Toluidin hat einen Dampfdruck $p_{60^\circ\text{C}}$ von 4 hPa.

Die Sättigungskonzentration errechnet sich unter diesen Bedingungen zu 15,5 g/m³ *p*-Toluidin.

Die abgesaugten Dämpfe von *p*-Toluidin werden einer zentralen Abluftreinigungsanlage zugeführt.

Ergebnisse von Arbeitsbereichsmessungen

Insgesamt sind von zwei Herstellern und Verwendern 47 Meßergebnisse als Schichtmittelwerte für *p*-Toluidin bekannt.

1. Herstellung

Bei der Hydrierung unter Druck und der Destillation im Vakuum ist nur geringe Exposition gegenüber *p*-Toluidin zu erwarten. Aus diesem Bereich liegen 19 personenbezogene Schichtmittelwerte vor.

Zum überwiegenden Teil (75 %) liegen die Werte unterhalb von 0,1 mg/m³ (altes Meßverfahren). Die restlichen Werte sind bis auf eine Ausnahme (0,6 mg/m³) kleiner als 0,2 mg/m³.

Folgende Arbeitsbereiche sind hingegen expositionsrelevant:

Die Abfüllung von geschmolzenem *p*-Toluidin in Container und Fässer sowie die Kristallisation an einer Kühlwalze, Abschupung und Abfüllung in Trommeln.

Hierzu liegen 9 Meßwerte zwischen 0,02 und 1,6 mg/m³ vor.

- Containerbefüllung: 0,11; 0,12; 0,18; 0,42; 0,88 mg/m³ *)
*) Fünf 2-h-Mittelwerte

- Fassbefüllung: 0,02; 0,4 mg/m³

- Kristallisation und Schuppenabfüllung: 0,36; 1,6 mg/m³

Der Streubereich der Werte ist repräsentativ für die beschriebenen Arbeitsvorgänge bei bestimmungsgemäßem Betrieb. Der höhere personenbezogene Schichtmittelwert von 1,6 mg/m³ sowie die Differenz zu dem niedrigeren Schichtmittelwert von 0,36 mg/m³ für die Kristallisation und Schuppenabfüllung werden dadurch erklärt, daß in diesem Arbeitsbereich der Stoff *p*-Toluidin sowohl als Gas bzw. Dampf als auch in Partikelform in der Luft auftreten kann.

2. Verwendung

Bei der Verwendung von aufgeschmolzenem *p*-Toluidin sind der Transport der Faßware aus der Wärmekammer sowie das Einsaugen in den Reaktionskessel die Tätigkeiten mit der höchsten Exposition.

Anschließende chemische Umsetzungen erfolgen im geschlossenen System und sind daher nicht expositionsrelevant. Nach Abschluß der chemischen Umsetzungen sind die Reste an *p*-Toluidin sehr gering bzw. analytisch nicht mehr nachweisbar.

Bei einem Verwender wurden die folgenden 6 personenbezogene Schichtmittelwerte beim Transport von Spundfässern mit aufgeschmolzenem *p*-Toluidin und Einsaugen in den evakuierten Reaktionsbehälter gemessen: 0,2 (N = 2); 0,8; 0,9 (N = 2); 1,1 mg/m³.

Hierbei wurde die oben beschriebene Sauglanze eingesetzt.

Die personenbezogenen Schichtmittelwerte für das Aufschmelzen, den Transport und das Einsaugen der Schmelze liegen zu ca. 70 % zwischen 0,8 und 1,1 mg/m³.

Diese Werte sind repräsentativ für die beschriebenen Arbeitsvorgänge bei bestimmungsgemäßem Betrieb.

Die höheren Werte werden dadurch erklärt, daß beim Faßhandling mit 60 °C heißer Schmelze von *p*-Toluidin (Sättigungskonzentration 15,5 g/m³) mit Öffnen und Verschließen sowie Faßwechsel Exposition nicht völlig ausgeschlossen werden kann.

Von einem zweiten Verwender liegen 13 Meßwerte von Arbeitsplatzmessungen für *p*-Toluidin bei bis zu 60 Minuten Meßzeit zwischen 0,1 und 2,1 mg/m³ vor.

Die zugehörigen Tätigkeiten umfassen das Aufschmelzen von *p*-Toluidin als Faßware in Wärmekammern mit nachfolgendem Einsaugen in Reaktionsbehälter und das Abschließen von Containern mit geschmolzenem *p*-Toluidin.

- Aufschmelzen in Wärmekammern und Einsaugen in Reaktionsbehälter:
0,18; 0,2; 0,23; 0,3; 0,67; 2,1 mg/m³.
- Abschließen von Containern:
< 0,1 (N = 2); 0,11; 0,19; 0,2; 0,35; 0,46 mg/m³.

Neben der inhalativen Aufnahme kann p-Toluidin auch über die Haut aufgenommen werden.

Expositionswerte von 2000 bis 2007 [2]:

Es liegen insgesamt 23 Messwerte aus drei Betrieben vor. Der Wertebereich liegt zwischen 0,001 und 0,11 mg/m³, das 95-Perzentil bei 0,1 mg/m³ und das 90-Perzentil bei 0,02 mg/m³.

7.14 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan (CAS-Nr. 838-88-0)

Herstellung und Verwendung

3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan („Toluidinbase“) wird in einer geschlossenen Apparatur durch Umsetzung von o-Toluidin mit Formaldehyd hergestellt. Der größte Teil der hergestellten Menge wird zum Cyclohexanderivat hydriert. Daneben dient die Substanz als Ausgangspunkt für die Herstellung von Farbstoffen.

Ergebnisse von Arbeitsbereichsmessungen

Herstellung

Aus dem Bereich der Herstellung liegen 22 Schichtmittelwerte vor. Die Ergebnisse liegen zwischen < 0,01 und 0,12 mg/m³, das arithmetische Mittel beträgt 0,025 mg/m³. Während der Messungen wurden Kontrolltätigkeiten und Probenahmen durchgeführt. Die Substanz wird nicht als Feststoff isoliert, sondern als Schmelze in festverlegten Rohrleitungen transportiert.

Verwendung

Toluidinbase wird als Schmelze über Rohrleitungen in einen Hydrierreaktor eingebracht. Die vorliegenden 15 Schichtmittelwerte sind alle kleiner als 0,01 mg/m³.

Neben der inhalativen Aufnahme kann 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan auch über die Haut aufgenommen werden.

Expositionswerte von 2000 bis 2007 [2]:

Bei zwölf Messungen in zwei Betrieben konnte der Stoff nicht nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenze lag in Abhängigkeit von der Messdauer zwischen 0,0001 und 0,02 mg/m³.

7.15 4,4'-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin) (CAS-Nr. 101-61-1)

Herstellung und Verwendung

4,4'-Methylenbis(N,N-dimethylanilin) wird durch Kondensation von N,N-Dimethylanilin mit Formaldehyd in einem geschlossenen System hergestellt. Zur internen Weiterverarbeitung erfolgt eine Beförderung der Substanz im geschlossenen System als Schmelze.

4,4'-Methylenbis(N,N-dimethylanilin) (Methanbase) dient als Ausgangssubstanz für die Synthese von Auramin. Hierbei wird die Oxidation zum Farbstoff mit Schwefel in einer Harnstoffschmelze durchgeführt.

Ergebnisse von Arbeitsbereichsmessungen

Bei der Herstellung von Methanbase ist eine Exposition über die Luft auszuschließen. Aus diesem Grunde wurden hierbei auch keine Messungen durchgeführt.

Bei der Weiterverarbeitung kann bei Probenahmen und Einfüllvorgängen kurzfristig (10 - 20 Minuten) eine Exposition vorliegen. Im Rahmen einer Arbeitsbereichsanalyse wurden zwei Kurzzeitmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse lagen bei < 0,1 und 0,3 mg/m³. Die Probenahmezeit betrug jeweils 20 Minuten, das Probenahmevervolumen 70 Liter. Die Messungen wurden unter worst case Bedingungen stationär durchgeführt.

7.16 o-Phenylendiamin (CAS-Nr. 95-54-5)

Herstellung und Verwendung

Herstellung

o-Phenylendiamin wird durch Reduktion von o-Nitroanilin in Toluol als Lösungsmittel in Gegenwart von Katalysator und Wasserstoff im diskontinuierlichen Verfahren hergestellt und durch Destillation gereinigt. Hydrierung und Destillation werden im geschlossenen System durchgeführt. Ein Kontakt mit o-Phenylendiamin ist nur bei Probenahmen und gelegentlichem Filterwechseln sowie Reinigungsarbeiten möglich.

Bei einem deutschen Hersteller wird das Reinprodukt ausschließlich zu Schuppen konfektioniert. Ein Kontakt mit o-Phenylendiamin ist nur beim Abfüllen und Reinigen möglich.

Bei diesen Tätigkeiten sind deshalb geeignete Atem- und Körperschutzmaßnahmen getroffen.

Das o-Phenylendiamin wird als Schmelze aus dem Produktionsbetrieb in fahrbare auf dem Gleis stehende und beheizbare V2A-Eurotainer (20 m³, gasgependelt) gefördert und von dort direkt aus dem Lagerbehälter über geschlossene Leitung auf ein gekapseltes Kühlband gegeben. Die Schmelze wird unter den

Schmelzpunkt abgekühlt, abgeschabt und als Schuppen in Fässer abgefüllt.

Da o-Phenylendiamin einen hohen Schmelzpunkt von 101 °C hat, muß das Produkt im Eurotainer sowie in Befüll- und Entnahmelösungen bei ca. 115 °C flüssig gehalten werden.

Die Schmelze im Eurotainer ist mit Stickstoff überlagert, um die Oxidation des o-Phenylendiamins zu verhindern.

Die auf dem Kühlband erstarrte Schmelze wird an der Umlenkung gebrochen und mit Schabemesser abgenommen. Die Schuppenware (Produkttemperatur ca. 30 °C) fällt über ein geschlossenes System in Fässer. Das Faß steht auf einem Drehteller, so daß der Einstellsack schnell verschlossen werden kann. Sowohl das Verschließen als auch der Wechsel der Fässer werden unter Absaugung durchgeführt.

Die Reinigung des Kühlbandes erfolgt diskontinuierlich am Ende der Produktionskampagne bzw. beim Produktwechsel unter Einwegoverall und Atemschutz.

Der Arbeitsbereich Kühlband mit Faßabfüllung für die Schuppenware ist überdacht und zweiseitig eingehaust. Das Kühlband mit einer verfahrensbedingten Länge von ca. 15 m wird an mehreren Stellen abgesaugt. Die Abluft aus den Bereichen Kühlband und Flüssigprodukt-Abfüllung wird einer Abgasreinigung zugeführt.

Verwendung

o-Phenylendiamin wird im diskontinuierlichen Verfahren zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln und zu Farbstoffsynthesen eingesetzt. Die Verwender übernehmen das o-Phenylendiamin in Fässern (Schuppen) bzw. in beheizbaren Containern.

Verwender, die in wenigen Produktionskampagnen pro Jahr o-Phenylendiamin in kleineren Mengen einsetzen, übernehmen typischerweise diesen Einsatzstoff aus Fässern. Das in Containern angelieferte o-Phenylendiamin wird aufgeschmolzen und mit Pumpen in Reaktionsbehälter mit vorgelegtem Lösemittel gepumpt.

Die chemischen Umsetzungen sind vollständig und erfolgen in geschlossenen Apparaturen. Die Reaktionskomponenten werden ebenfalls über geschlossene Leitung zugegeben.

Nach dem Chargieren werden die Fässer, die ggf. noch geringe Produktreste an o-Phenylendiamin enthalten können, in einer Faßreinigungsanlage gewaschen. Die Deckelfässer mit Spannring werden von Hand geöffnet, die Faßreinigungsanlage beschickt und automatisch gereinigt.

Bei einem Verwender wird das Reinprodukt ausschließlich als Schmelze verwendet, die zur Weiterverarbeitung aus beheizbaren Containern in den Reaktor gepumpt wird.

Ergebnisse der Arbeitsbereichsmessungen

Insgesamt sind von einem Hersteller und vier Verwendern 49 Meßergebnisse als Schichtmittelwerte aus den Jahren 1990 bis 1995 für o-Phenylendiamin bekannt.

Herstellung

Bei der Hydrierung und der Destillation ist eine vergleichsweise geringe Exposition gegenüber o-Phenylendiamin zu erwarten. Aus diesem Bereich liegen sieben ortsbezogene Schichtmittelwerte vor:

< 0,01 (N = 5); 0,022; 0,045 mg/m³.

Folgender Arbeitsbereich ist hingegen expositionsrelevant:

Die Faßabfüllung von o-Phenylendiamin als Schuppenware.

Bei einem Hersteller wurden insgesamt 24 orts- und personenbezogene Schichtmittelwerte gemessen:

- < 0,01 (N = 7);
- 0,01 (N = 5);
- 0,02; 0,03 (N = 3);
- 0,05; 0,06; 0,07 (N = 2);
- 0,08 (N = 2);
- 0,14 (N = 2) mg/m³.

Der Streubereich der Werte ist repräsentativ für den beschriebenen Arbeitsvorgang bei bestimmungsgemäßem Betrieb. Die höheren Schichtmittelwerte von 0,14 mg/m³ sowie die Differenz zu den niedrigeren Schichtmittelwerten von 0,08 mg/m³ werden dadurch erklärt, daß in diesem Arbeitsbereich der Stoff o-Phenylendiamin sowohl dampfförmig als auch in Partikelform in der Luft auftreten kann.

Verwendung

Bei der Verwendung von o-Phenylendiamin ist der Eintrag von o-Phenylendiamin als geschuppte Faßware in den Reaktionskessel die Tätigkeit mit der höchsten Exposition.

Die Fässer werden mit jeweils 100 kg o-Phenylendiamin als Schuppenware im PE-Einstellsack angeliefert. Nach Öffnen von Hand erfolgt der Eintrag in den Reaktor über ein abgesaugtes Kippssystem.

Anschließende chemische Umsetzungen erfolgen im geschlossenen System und sind daher nicht expositionsrelevant. Nach Abschluß der chemischen Umsetzungen sind die Reste an o-Phenylendiamin sehr gering bzw. anschließend nicht mehr nachweisbar.

Bei vier Verwendern wurden die folgenden 5 orts- und 13 personenbezogenen Schichtmittelwerte gemessen:

Eintrag aus Fässern:

- < 0,01 (N = 3);
- 0,01 (N = 2);
- 0,02 (N = 3);
- 0,1; 0,18 mg/m³

An- und Abschließen von Containern:

- $< 0,01$ ($N = 4$);
 - $< 0,01^*$);
 - $< 0,03^*$ mg/m^3 mit geschmolzenem *o*-Phenylendiamin
- *) 1- bzw. 2-h-Mittelwert

Faßreinigungsanlage: $< 0,01$; $0,01 \text{ mg}/\text{m}^3$

Diese Werte sind repräsentativ für die beschriebenen Arbeitsvorgänge bei bestimmungsgemäßem Betrieb. Die höheren Schichtmittelwerte von $0,1$ und $0,18 \text{ mg}/\text{m}^3$ sowie die Differenz zu den niedrigeren Schichtmittelwerten von $0,02 \text{ mg}/\text{m}^3$ werden dadurch erklärt, daß in diesem Arbeitsbereich der Stoff *o*-Phenylendiamin sowohl partikel- als auch dampfförmig in der Luft auftreten kann.

Neben der inhalativen Aufnahme kann *o*-Phenylendiamin auch über die Haut aufgenommen werden.

Expositionswerte von 2000 bis 2007 [2]:

Die Werte von elf Messungen in drei Betrieben lagen zwischen $0,003$ und $0,03 \text{ mg}/\text{m}^3$. Der arithmetische Mittelwert betrug $0,012 \text{ mg}/\text{m}^3$.

7.17 4-Aminoazobenzol (CAS-Nr. 60-09-3)

Herstellung und Verwendung

Chemische Industrie/Pigmentvorprodukte

In Deutschland ist ein Hersteller und ein Verwender von 4-Aminoazobenzol bekannt. Der Umgang ist auf 2 Firmen beschränkt.

Hersteller: 4-Aminoazobenzol wird hergestellt durch Diazotierung von Anilin mit nachfolgender Kupplung und Umlagerung. Die Aufbereitung erfolgt über Destillation und Umkristallisation. Das getrocknete 4-Aminoazobenzol wird in abgesaugte Stahlcontainer abgefüllt.

Verwender: 4-Aminoazobenzol wird in Containern angeliefert. Der Stoff wird bei erhöhtem Druck/erhöhter Temperatur in einem Syntheseschritt zu einem höher molekularen Pigment umgesetzt und dieses einer zweifachen Reinigungsstufe unterworfen. Bei beiden Reinigungsschritten wird jeweils wasserfeuchtes Produkt isoliert. Danach ist im Pigment kein 4-Aminoazobenzol nachweisbar. In mehreren Finish-Schritten wird das Endprodukt hergestellt.

In der Summe haben zwischen 50 und 100 Mitarbeiter Umgang mit 4-Aminoazobenzol.

Schutzmaßnahmen

Die Anlagen zur Herstellung bzw. Verwendung sind geschlossen gemäß der TRGS 420.

Ausnahmen: Expositionsmöglichkeiten (bis zu 8 h pro Schicht) bestehen bei Probenahmen, Stoffeintrag, Abfüllung sowie Reinigungs-, Reparatur- und Instandhaltungsarbeiten. Die Stahlcontainer werden während der Abfüllung (Hersteller) abgesaugt und die Arbeitnehmer tragen vorsorglich Atemschutz.

Bei beiden Aufarbeitungsschritten im Bereich Herstellung wird jeweils wasserfeuchtes Produkt isoliert, so dass keine Staubexposition gegeben ist. Das Expositionsrisiko bei Probenahmen wird als vernachlässigbar gering beurteilt.

Stoffeintrag sowie Reinigungs-, Reparatur- und Instandhaltungsarbeiten werden unter Verwendung persönlicher Schutzausrüstung ausgeführt.

Ergebnisse von Arbeitsbereichsmessungen

Herstellung

Aus dem Bereich der Herstellung liegen 16 Messergebnisse (personenbezogen) als 8-Std.-Schichtmittelwerte vor, die zwischen 1995 und 1999 ermittelt wurden. Die Messergebnisse schwanken zwischen $< 0,01$ und $0,029 \text{ mg}/\text{m}^3$ bezogen auf 4-Aminoazobenzol.

Verwendung

Hier liegt der Hinweis vor, dass beim Eintrag von 4-Aminoazobenzol aus Containern Konzentrationswerte für E-Staub (ohne Analyse der Einzelstoffe) personenbezogen ermittelt wurden. Die 8-Std.-Schichtmittelwerte liegen unterhalb $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ (E-Staub). Bei den Arbeiten wurde Atemschutz getragen.

Expositionswerte von 2000 bis 2007 [2]:

Es liegen zwei Messwerte von $0,01$ und $0,02 \text{ mg}/\text{m}^3$ vor.

7.18 m-Phenylendiamin (CAS-Nr. 108-45-2)

Herstellung und Verwendung

Es liegen Angaben von 3 Betrieben vor, die 1,3-Phenylendiamin (*m*-PD) einsetzen. Die Eintragsmengen von *m*-PD sind rückläufig.

m-PD wird in einem Fall zur Herstellung von speziellen Farbstoffen verwendet. Der Einsatz von bis zu 15 t/a erfolgt in wenigen Kampagnen pro Jahr. Der Stoff wird in Schuppenform als Fassware ($\approx 125 \text{ kg}$) eingesetzt und bei Produktionsansätzen aus den Fässern mit Hilfe einer Fasskippeinrichtung direkt in den Ansatzkessel unter Kesselinnenabsaugung eingetragen.

In einem zweiten Betrieb dient *m*-PD in einer Menge von ca. 40 t/a als Ausgangsstoff für ein Farbstoffvorprodukt. *m*-PD wird im Freien in geschmolzener Form in einen Vorratsbehälter gepumpt. Von dort gelangt es über geschlossene Leitung in einen Reaktionsbehälter mit vorgelegter Salzsäure.

In einem weiteren Betrieb ist *m*-PD Ausgangsstoff zur Herstellung spezieller Farbpigmente. Der Stoff wurde in staubarmer Form als Schuppen- und Pastillenware zugekauft (Import), jetzt nur noch als Pastillenware. Der Verbrauch liegt bei 200-300 t/a. Die Herstellung erfolgt im Batchverfahren.

Die Verwendung von *m*-Phenylendiamin erfolgt in geschlossenen Anlagen. Expositionsrelevante Tätigkeiten sind das Öffnen der Fässer, Stoffeintrag, Spülen von Inlinern mit Wasser, Entsorgung der Inliner in separatem Gebinde, An- und Abschließen der Container sowie Reparatur- und Instandsetzungsarbeiten. Diese Tätigkeiten werden unter Verwendung persönlicher Schutzausrüstung (Atemschutzmaske und Schutzhandschuhe) ausgeführt und dauern in der Regel bei bestimmungsgemäßigem Betrieb insgesamt ca. 15 min pro Schicht.

Ferner kann *m*-Phenylendiamin im Frisörhandwerk u. a. in Haarfarben oder Tönungen zum Einsatz kommen.

Ergebnisse von Arbeitsbereichsmessungen

Es liegen nur wenige Ergebnisse von Arbeitsbereichsmessungen vor, weil die Messzeiten infolge der kurzen Expositionszeit und der geringen Expositionshöhe zu kurz sind. Sofern Messungen durchgeführt wurden, lagen die Messwerte praktisch immer unter der Bestimmungsgrenze. In einer speziellen Messserie (Vergleichsmessung bei der Verwendung von Schuppen- bzw. Pastillenware) wurden bei verlängerter Messdauer folgende Messwerte ermittelt: 0,07; 0,08; 0,08 und 0,33 mg/m³.

Messergebnisse aus dem Bereich des Frisörhandwerks sind dem Ausschuss für Gefahrstoffe nicht bekanntgegeben worden.

Expositionswerte von 2000 bis 2007 [2]:

In einem Betrieb wurden bei zehn Messungen Werte zwischen 0,001 und 0,08 mg/m³ ermittelt. Der arithmetische Mittelwert betrug 0,02 mg/m³.

Literatur

- [1] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Begründungen und Erläuterungen zu Grenzwerten in der Luft am Arbeitsplatz (TRGS 901). Ausg. 4/97. BArbBl. (1997) Nr. 4. S. 42-53, zul. geänd. BArbBl. (2006) Nr. 1, S. 55, Quellen für die einzelnen Amine siehe Abschnitt 4.3, Tabelle 4.4
- [2] Mitteilung der Fa. BASF SE
- [3] Technische Regeln für gefährliche Arbeitsstoffe: Technische Richtkonzentrationen (TRK) für gefährliche Arbeitsstoffe (TRGA 102). BArbBl. (1984) Nr. 9, S. 48 (Nr. 13)

8 Gummiindustrie

8.1 Allgemeines

In der Kautschuk- und Gummiindustrie werden aromatische Amine bzw. daraus abgeleitete Derivate als Alterungsschutzmittel und als Vulkanisationsbeschleuniger eingesetzt. Teilweise können aromatische Amine auch als Verunreinigung in Rezepturbestandteilen von Gummimischungen enthalten sein.

Benzidin, 4-Chlor-o-toluidin oder Stoffe, die daraus hergestellt wurden, wurden in der Gummiindustrie nie verwendet.

4-Aminodiphenyl wurde in den USA bis 1953 für die Herstellung des Alterungsschutzmittels Santoflex B eingesetzt. Es gibt keine Hinweise darauf, dass Santoflex B in Deutschland verwendet wurde.

8.2 Aromatische Amine in Alterungsschutzmitteln

Alterungsschutzmittel werden häufig nach ihrer Schutzfunktion eingeteilt. Entsprechend der industriellen Anwendung werden u. a. folgende Gruppen unterteilt:

- Oxidationsschutzmittel
- Ermüdungsschutzmittel
- Lichtschutzmittel
- Ozonschutzmittel
- Hydrolyseschutzmittel
- Schutz gegen Metallvergiftung
- Desaktivatoren und
- Reversionsschutzmittel

Aminbasierte Alterungsschutzmittel zählen zu den sog. verfärbenden Produkten. Eine wirksame Gruppe von Alterungsschutzmitteln sind die am Stickstoff substituierten p-Phenylendiamine. Beispielhaft ist N,N'-Di-(o-tolyl)-p-phenylendiamin (DTPD) zu nennen, das als Zubereitung (Handelsname z. B. Vulkanox 3100) von N,N'-tolyl- und N,N'-phenylsubstituierten p-Phenylendiaminen gehandelt bzw. eingesetzt wird. Laut Sicherheitsdatenblatt sind 15 bis 25 % N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, < 0,1 % o-Toluidin und Anilin und < 3 % Diphenylamin enthalten.

Andere Stoffe in diesem Zusammenhang sind N-Phenyl-1-naphthylamin (PAN) und N-Phenyl-2-naphthylamin (PBN).

Weitere Alterungsschutzmittel in der Kategorie der substituierten aromatischen Amine sind Kondensationsprodukte aus Acetaldehyd mit 1- oder/und 2-Naphthylamin. Die so hergestellten Aldimine mit der allgemeinen Formel R-CH=N-R' lassen sich relativ leicht wieder in ihre Ausgangsverbindungen spalten.

Kondensate dieser Konfiguration lagen anscheinend auch dem früher verwendeten Nonox S bzw. Aldol-1-naphthylamin zugrunde.

2-Naphthylamin (BNA) bzw. 1-Naphthylamin wurden in den letzten 40 Jahren als technisches Produkt in der Gummiindustrie mit sehr großer Wahrscheinlichkeit nicht mehr als Rezepturbestandteil von Gummimischungen eingesetzt.

Unter dem Gesichtspunkt der BK 1301 kommt bei den Alterungsschutzmitteln hauptsächlich eine mögliche Exposition gegenüber PBN, PAN und anderen Alterungsschutzmitteln mit einer Verunreinigung an BNA in Betracht.

Die Bedeutung von PAN und PBN ist aus toxikologischen Gründen stark zurückgegangen. Trotzdem sind beide Produkte für eine retrospektive Betrachtung wesentlich, weil PAN und PBN häufig in unterschiedlichen Größenordnungen mit BNA verunreinigt waren.

Die Verunreinigungen der Alterungsschutzmittel durch die genannten aromatischen Amine sind verfahrensschemisch bedingt. Durch Nebenreaktionen ist bei den Synthesen eine ungewollte BNA-Bildung nicht auszuschließen. Die Menge des im technischen Rohprodukt in einer Größenordnung von ca. 1% enthaltenen BNA kann jedoch durch nachfolgende Reinigungsoperationen abgesenkt werden. Bei der Auswertung von Messwerten, in der Regel Herstellerangaben, wiesen die in der Gummiindustrie in der BRD verwendeten Alterungsschutzmittel auf der Basis von Naphthylamin (verschiedene Hersteller) den in Tabelle 8.1 genannten maximalen BNA-Gehalt auf.

Falls bei BK-Recherchen konkretere Angaben aus Sicherheitsdatenblättern oder anderweitige Analyseergebnisse vorliegen, sind natürlich diese für die Bewertung heranzuziehen.

In [1] wurde z. B. die PBN-Konzentration in der Atemluft an typischen Arbeitsplätzen der Gummiindustrie in der DDR publiziert. Da das damalige Analyseverfahren einschließlich der Probenahme nur bedingt mit der derzeitigen Analytik vergleichbar ist, sollten die ermittelten Werte (Tabelle 8.2) orientierend interpretiert werden.

Tabelle 8.1:
BNA-Gehalt in Alterungsschutzmitteln in Abhängigkeit vom Verwendungszeitraum

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

Tabelle 8.2:
PBN- und Gesamtstaubkonzentrationen aus der Gummiindustrie der DDR

Arbeitsplatz	PBN in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Gesamtstaub in mg/m^3
Waage	250 bis 420	5,5 bis 8,0
Innenmischer	3,5 bis 11	3,9 bis 6,0
Mischen/Walzen	3 bis 5	2,8 bis 3,2
Extruder	0,5	< 0,5
Kalander	0,5	< 0,5
Vulkanisation	0,5 bis 215	0,4 bis 0,9

Es wird darauf hingewiesen, dass bei niedrigeren Temperaturen die PBN-Konzentration in der Atemluft durch Adsorption von PBN an den Staubpartikeln mit den Werten der Gesamtstaubkonzentration korreliert. Bei erhöhter Prozesstemperatur (z. B. Vulkanisation, $T > 150\text{ }^\circ\text{C}$) überwiegt allerdings die Gasphasenemission von PBN durch Verdampfung.

Für die Ermittlung einer BNA-Exposition bei der technischen Arbeitsanamnese in BK-Ermittlungen wird eine Modellbetrachtung [2] zur Hilfe genommen. Bei der Ermittlung der in Tabelle 8.3 aufgeführten Werte fließen außerdem die aktuellen wissenschaftlichen Erkenntnisse [3 bis 7] in die Simulation ein:

- Die verwendeten Werte für den Gehalt der Alterungsschutzmittel an BNA liegen um die Faktoren 2 bis 10 über den für die jeweiligen Zeitabschnitte publizierten oder auf Analysen beruhenden Werten,
- arbeitstägliche Konzentrationen von $20\text{ mg}/\text{m}^3$ für einatembaren Staub im Arbeitsbereich Wiegerei/Mischerei einschließlich eines langsamen Rückgangs dieser Konzentrationen durch Arbeitsschutzmaßnahmen nach den 1960er-Jahren,
- die gemessenen PBN-Konzentrationen in den drei anderen grundsätzlichen Arbeitsbereichen einer Gummifabrik,
- der Unterschied der Dampfdrücke von PBN und BNA im betreffenden Temperaturbereich,
- ein Atemvolumen von 10 m^3 pro Schicht und die Annahme einer 100%igen Resorption des als Staub oder Dampf eingeatmeten BNA; bei erhöhter Belastung wird das größere Atemvolumen linear berücksichtigt.
- Wesentliche Tätigkeiten im Produktionsablauf waren mit einer erhöhten Aufnahme von Anilin und o-Toluidin verbunden (die höchste Belastung im Bereich Vulkanisation, die niedrigste in der Chemikalienmischerei). Es bestand eine signifikante Korrelation zwischen den in der Arbeitsluft gemessenen Konzentrationen und der im Urin gemessenen inneren Belastung. Die Aufnahme aromatischer Amine über die Haut [5; 6] konnte im Einzelfall einen bedeutenden Beitrag an der Gesamtaufnahme ausmachen,
- tierexperimentelle Erkenntnisse für die anzunehmende Dephenylierung von PBN im menschlichen Organismus zu

BNA [7] mit ca. 0,5 % [3] sowie deutlichen Hinweisen aus *in-vitro*-Versuchen, dass PBN selbst nicht hautgängig ist [4].

Die Rechnung liefert die in Tabelle 8.3 aufgeführten täglichen Dosen BNA, mit denen ein Gummiwerker durch inhalative (PBN und seine BNA-Verunreinigung) und kutane Resorption (BNA-Verunreinigung des PBN) sowie durch endogene Spaltung von PBN in Abhängigkeit vom Arbeitsbereich und vom Zeitraum der Beschäftigung maximal belastet gewesen sein kann. Durch Summation über die Zeiten, die ein Versicherter im jeweiligen Jahrzehnt in einem Arbeitsbereich tätig war, erhält man eine Arbeitslebensdosis.

Tabelle 8.3:
Tägliche Dosen an BNA für Arbeitsplätze in der Gummiindustrie

Arbeitsbereich *	Zeitraum	Gesamtdosis BNA in ng/Tag
Wiegerei/Mischerei	bis 1960	13 000
	1961 bis 1970	12 000
	1971 bis 1980	5 100
	1981 bis 1985	2 500
	nach 1985	1 000
1	bis 1960	750
	1961 bis 1970	500
	1971 bis 1980	280
	nach 1980	250
2	bis 1960	3 000
	1961 bis 1970	2 000
	1971 bis 1980	1 100
	nach 1980	1 000
3	bis 1960	150
	1961 bis 1970	100
	1971 bis 1980	55
	nach 1980	51

* Erläuterungen zu den Arbeitsbereichen im nachfolgenden Text

Die Arbeitsbereiche können folgendermaßen beschrieben werden:

- **Arbeitsbereich Wiegerei und Mischerei**
Dazu gehören Tätigkeiten im Lager für Gummichemikalien, Abwiegen dieser Chemikalien, Beschickung des Kneters, Mischen auf dem Walzwerk (wenn kein Kneiter vorhanden war).
- **Arbeitsbereich 1**
Dazu gehören Tätigkeiten an den Walzwerken nach einem Kneiter, an Walzwerken zum Vorwärmen, an Extrudern, Kalandern, an jeder Art von Durchlauf-Vulkanisation (Heißluft, Salzbad, Mikrowellen), an Einspritzpressen und dergleichen, alle Tätigkeiten im Labor.
- **Arbeitsbereich 2**
Dazu gehören Bereiche, in denen große Teile bzw. Teile mit großer Oberfläche (Größenordnung 1 m^2) vulkanisiert werden, wie Autoreifen, Kesselvulkanisation von Krümmern und Etagenpressen.
- **Arbeitsbereich 3**
Dazu gehören alle Bereiche, in denen Gummi im Wesentlichen Umgebungstemperatur hat, wie Abnahme an der Batch-Off-Anlage, Reifenaufbau, Nachbearbeitung,

Halbzeug- und Fertigwarenlager, Herstellung und Verarbeitung von Gummilösung.

Handwerker sind für die Zeiten, in denen sie in den Produktionsbereichen tätig waren, dem entsprechenden Arbeitsbereich zuzuordnen.

8.3 Aromatische Amine aus Vulkanisationsbeschleunigern

8.3.1 Anilin- und o-Toluidin-Emissionen bei der Verwendung von Guanidinbeschleunigern

Guanidinbeschleuniger werden in Gummimischungen überwiegend als Zweitbeschleuniger [8 bis 10] eingesetzt. Ihr Anteil in den Mischungen beträgt ca. 0,5 bis 1,5 Gew.-%. Durch Verwendung der Guanidinderivate in Kombination mit anderen Beschleunigern finden diese eine vielfältige Verbreitung in relevanten Vulkanisationsverfahren. Die wichtigsten Produkte aus Vulkanisationsverfahren unter Verwendung von Guanidinbeschleunigern können sein:

- technische Gummiwaren, z. B. Spritz- und Pressartikel
- Bereifung
- Kabel
- Schuhwerk
- gummierte Stoffe
- technische Artikel für Lebensmittel- und Trinkwasseranlagen (BGA-Empfehlung XXI).

Nach Angaben der Kautschukindustrie [11] wurden noch 1996 ca. 480 t Guanidinbeschleuniger in der deutschen Gummiindustrie verarbeitet.

Diphenylguanidin (DPG)

Handelsnamen sind z. B. Vulkacit D, Anchor DPG, Ekagom D 101, Perkacid DPG und Vulkafor DPG. DPG enthält freies Anilin bis 400 ppm, eine nennenswerte Anilinabspaltung erfolgt nach Herstellerangaben [12] ab 100 °C. Der relativ hohe Dampfdruck erzeugt eine merkliche Gaskonzentration des Anilins in der Luft. Zusätzlich kann Anilin auch adsorptiv als Aerosol vorliegen und dadurch höhere Konzentrationen in der Luft verursachen.

Di-o-tolylguanidin (DOTG)

Handelsnamen sind z. B. Vulkacit DOTG, Ekagom DT, Perkacid DOTG, Vulkafor DOTG und Wobezit 1000. DOTG enthält freies o-Toluidin bis 400 ppm, eine nennenswerte o-Toluidin-Abspaltung erfolgt ab 100 °C [13]. Der geringere Dampfdruck des o-Toluidins bewirkt eine geringe Gaskonzentration in der Luft, allerdings sind durch Anlagerung an Aerosole oder Staubpartikel höhere Konzentrationen möglich.

o-Tolylguanid (OTBG)

Der Handelsname für OTBG ist Vulkacit 1000. Es liegen keine Angaben zum freien o-Toluidin bzw. zu Abspaltungsbedingungen vor. Das Produkt wurde nur in geringen Mengen eingesetzt.

8.3.2 Arbeitsplatzkonzentrationen

Die in der Vergangenheit von den Berufsgenossenschaften (BG) durchgeführten Messungen und die Untersuchungen des Deutschen Institutes für Kautschuktechnologie e. V. (DIK) geben Hinweise zu o-Toluidin-Expositionen der Versicherten an einigen Arbeitsplätzen in der Gummiindustrie.

BG-Messberichte

In acht Betrieben der deutschen Gummiindustrie wurden die Konzentrationen von o-Toluidin in der Atemluft mit folgendem zusammengefassten Ergebnis bestimmt:

- Minimalwert: 7 µg/m³
- Maximalwert: 5 600 µg/m³

In 13 Betrieben der deutschen Gummiindustrie wurden die Konzentrationen von Anilin in der Atemluft mit folgendem zusammengefassten Ergebnis bestimmt:

- Minimalwert: 10 µg/m³
- Maximalwert: 14 000 µg/m³

Werte des Deutschen Instituts für Kautschuktechnologie

In fünf verschiedenen Betrieben wurden aromatische Amine [10] mit folgendem Ergebnis ermittelt:

- **o-Toluidin**
Minimalwert: 80 µg/m³,
Maximalwert: 1 660 µg/m³
- **Anilin**
Minimalwert: 70 µg/m³,
Maximalwert: 9 400 µg/m³

Personengebundene Messwerte aus einer deutschen Studie

In vier verschiedenen Betrieben wurden die Luftkonzentrationen für o-Toluidin [5; 6] mit folgendem Ergebnis ermittelt:

- **o-Toluidin** (n = 45)
Minimalwert: 0,1 µg/m³,
Maximalwert: 525 µg/m³,
Median: 6 µg/m³,
95-Perzentil: 75 µg/m³

Differenziert nach den bereits beschriebenen Arbeitsbereichen wurden die in Tabelle 8.4 dargestellten Ergebnisse erhalten.

Tabelle 8.4:
Luftmesswerte für Arbeitsbereiche in der Gummiindustrie

Arbeitsbereich	o-Toluidin Mittelwerte in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Wiegerei/Mischerei	< 1
Arbeitsbereich 1 (Walzwerk, Extruder, Pressen)	17
Arbeitsbereich 2 (Vulkanisation)	55
Arbeitsbereich 3 (Konfektionierung, Lager)	19

Biomonitoring

Weitere Anhaltspunkte zur Exposition der Mitarbeiter in der Gummiindustrie ergeben die Biomonitoringergebnisse aus der genannten Studie [5; 6]. Den Arbeitsbereichen konnten folgende Ausscheidungswerte für o-Toluidin im Urin zugeordnet werden [5] (Tabelle 8.5).

Tabelle 8.5:
Biomonitoringwerte für Mitarbeiter in der Gummiindustrie
(Nachschichtwerte)

Arbeitsbereich	o-Toluidin im Urin* in $\mu\text{g}/\text{l}$
Wiegerei/Mischerei	< 1
Arbeitsbereich 1 (Walzwerk, Extruder, Pressen)	10
Arbeitsbereich 2 (Vulkanisation)	50
Arbeitsbereich 3 (Konfektionierung, Lager)	7

* o-Toluidin-Ausscheidungswerte im Gleichgewichtszustand: 320 d/a und 2,0 l Urin/d

Diese Werte aus dem Biomonitoring resultieren aus einer Gesamtexposition, unabhängig vom Verhältnis zwischen inhalativer und dermalen Aufnahme. Die rechnerische Abschätzung einer äußeren Dosis als Summe aus inhalativer und dermalen Aufnahme ist näherungsweise möglich. Jedoch sind in diesem Zusammenhang biologische, genetische, chemische und physiologische Faktoren zu berücksichtigen.

Unter der Voraussetzung, dass o-Toluidin nicht im körpereigenen Stoffwechsel gebildet wird, muss die aufgenommene Menge mindestens der ausgeschiedenen entsprechen. Nach *Angerer* und *Weiss* werden im Urin Metabolite (unverändertes Amin sowie seine Konjugate) erfasst, die weniger als 5 % der aufgenommenen Amindosis ausmachen, das heißt, es wird im Mittel eine 20-fach höhere Menge an o-Toluidin aufgenommen als unverändert mit dem Urin ausgeschieden.

8.4 Zusammenfassung

An den Arbeitsplätzen in der Gummiindustrie können Beschäftigte gegenüber aromatischen Aminen exponiert sein. Die Höhe der Expositionen ist abhängig von der Technologie, von den eingesetzten Gummimischungen, vom betrachteten Zeitfenster

und von den angewandten Schutzmaßnahmen. Die Ursachen der Freisetzung aromatischer Amine sind in den eingesetzten Rohstoffen, die sowohl selbst dieser Stoffgruppe angehören als auch mit selbigen verunreinigt sein können, und im Vulkanisationsverfahren zu sehen. Wesentlich sind hierbei einige Alterungsschutzmittel und Guanidinbeschleuniger.

Beide Stoffgruppen können Expositionen gegenüber aromatischen Aminen an Arbeitsplätzen in der Gummiindustrie bewirken.

Literatur

- [1] *Schmidt, E.; Lohs, K.; Otto, J.*: Industrietoxikologische Bewertung von Vulkanisationsdämpfen unter besonderer Berücksichtigung stickstoffhaltiger Alterungsschutzmittel. Z. Ges. Hyg. 29 (1983) Nr. 8, S. 452-456
- [2] Persönliche Mitteilung Dr. Erhardt, Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, Heidelberg
- [3] *Weiss, T.; Bolt, H. M.; Schlüter, G.; Brüning, T.*: Aromatische Amine: Metabolische Dephenylierung von N-Phenyl-2-naphthylamin zum humankanzerogenen 2-Naphthylamin. Posterpräsentation, DGAUM 2010, Dortmund: <http://www.ipa.ruhr-uni-bochum.de/image/poster/308.pdf>
- [4] *Lüersen, L.; Wellner, T.; Angerer, J.; Drexler, H.; Korinth, G.*: Investigation of the penetration of aromatic amines through the human skin in vitro. Poster presentation. International Conference on Occupational and Environmental Exposures of Skin to Chemicals, Stockholm 2005
- [5] *Weiss, T.; Korinth, G.; Drexler, H.; Angerer, J.*: Aromatic amines in the rubber industry – Biological monitoring and biochemical effect monitoring. Vortrag, International Symposium on Biological Monitoring, Heidelberg 2004
- [6] *Korinth, G.; Weiss, T.; Penkert, S.; Schaller, K. H.; Angerer, J.; Drexler, H.*: Percutaneous absorption of aromatic amines in rubber industry workers: impact of impaired skin and skin barrier creams. Occup. Environ. Med. 64 (2007), S. 366-372
- [7] *Weiss, T.; Brüning, T.; Bolt, H. M.*: Dephenylation of the rubber chemical N-phenyl-2-naphthylamine to carcinogenic 2-naphthylamine: A classical problem revisited. Crit. Rev. Toxicol. 37 (2007) Nr. 7, S. 553-566
- [8] *Hoffmann, W.; Gupta, H. B.*: Handbuch der Kautschuktechnologie. Dr. Gupta, Ratingen 2001
- [9] *Berghus, K.; Kempermann, T.*: Handbuch für die Gummiindustrie. 2. Aufl. Hrsg.: Fa. Bayer, Leverkusen 1992
- [10] *Baumann, W.; Ismeier, M.*: Kautschuk und Gummi. S. 248 ff. Springer, Berlin 1998
- [11] Reifen- und TSE-Inhaltsstoffe und ihre Einsatzmengen in der Bundesrepublik Deutschland. Mitteilung des

Wirtschaftsverbands der deutschen Kautschukindustrie
(WDK) 1996, unveröffentlicht

- [12] Persönliche Mitteilung Prof. Dr. Wieder, Bayer AG,
23.7.2002
- [13] *Will, T.; Stanetzek, I.; Giese, U.; Schuster, R. H.:* Probe-
nahme und Analytik von Gasen und Dämpfen bei der
Herstellung und Lagerung von Gummiprodukten im
Betrieb. Hrsg.: Deutsches Institut für Kautschuktech-
nologie, Hannover 1994

9 Kohle, Erdöl, Holz und Folgeprodukte

Bei der zersetzenden thermischen Behandlung organischer Naturstoffe (Steinkohle, Braunkohle, Holz, Torf) werden Teere als flüssige bis halbfeste Produkte gewonnen. Aus wirtschaftlicher Sicht kommt dem Steinkohlenteer die größte Bedeutung zu. Die zahlreichen technisch interessanten Inhaltsstoffe der Teere arbeitet man überwiegend auf destillativem Wege auf. Der dabei verbleibende Rückstand wird Pech genannt.

Es ist darauf zu achten, dass die Zusammensetzung von Pechen je nach Ausgangsmaterial unterschiedlich ist. Im Sprachgebrauch wird Pech auch als Synonym für „dunkelgefärbtes Produkt“ verwendet. So wird ein entsprechend gefärbtes natürliches Bienenprodukt z. B. als Pechwachs bezeichnet.

Das Endprodukt der Erdölestillation wird Bitumen genannt. Die Bezeichnung Bitumen (lat.: Erdpech) wird aber auch für in der Natur vorkommende elasto-viskose Kohlenwasserstoffgemische verwendet (Beispiel: Asphaltseen auf Trinidad).

9.1 Steinkohle

9.1.1 Steinkohlenförderung

Über das Vorhandensein bzw. die chemische Verfügbarkeit aromatischer Amine in Steinkohle selbst ist wenig bekannt. Kommt es aber zu einer thermischen Belastung von Arbeitsgeräten, die im Steinkohlebergbau eingesetzt waren, lassen sich entsprechende Verbindungen nachweisen, wie die folgende Untersuchung [1] zeigt.

Fallbeschreibung

Nach vorliegenden Unterlagen war ein Versicherter von 1962 bis 1977 im Wesentlichen als Schweißer in den Werkstätten und/oder Aufbereitungsanlagen eines Steinkohlenbergwerks tätig. Die dort von ihm zu reparierenden Bauteile, Förderwagen etc. kamen häufig direkt aus dem Grubenbetrieb in die Werkstätten. An den noch teilweise mit Kohlenstaub- oder Fettanbackungen verschmutzten Teilen wurden Schweiß- und Brennarbeiten ausgeführt. Den Angaben des Versicherten entsprechend wurden darüber hinaus gelegentlich teerbeschichtete oder mit Fettbinden ummantelte Rohrleitungen abgebrannt. Die Arbeiten fanden in der Regel ohne besondere Schutzmaßnahmen (z. B. Absaugung) statt. Über eine Freisetzung aromatischer Amine als Pyrolyseprodukte lagen bisher keine konkreten Messergebnisse vor. Deshalb wurden Expositionsmessungen bei nachgestellten Brennschneidarbeiten an mit Kohlenstaub- und Fettanbackungen verschmutzten Bauteilen vorgenommen.

Beschreibung der nachgestellten Arbeitsvorgänge

Aufgrund der weitgehend veränderten Fördertechnik im Steinkohlenbergbau (Band- und Gefäßförderung statt Wagenförderung) werden die von dem Versicherten in den Jahren 1962 bis 1977 regelmäßig durchgeführten Schweiß- und Brennarbeiten heute nur noch auf sehr wenigen Schachtanlagen und unter veränderten Randbedingungen vorgenommen. Daher versuchte man, die Arbeitsvorgänge möglichst wirklichkeitsnah nachzustellen. Während der Messdauer von rund zwei Stunden je Arbeitsvorgang erfolgte das Brennschneiden kontinuierlich mit Ausnahme einer Arbeitspause von zehn Minuten und kurzen Rüstzeiten. Im Einzelnen wurden folgende Arbeitsvorgänge absolviert.

• Arbeitsvorgang 1

Förderwagen zum Verschrotten mit Handbrenner in handhabbare Teile zerlegen; Seitenwände, Schrauben, Achsen und Boden zerlegen; Wagen aus St37 verzinkt, stark korrodiert, verschmutzt mit Berge- und Kohlenstaub; Radnaben mit Wälzlagerfett gefüllt, Boden mit Gummiauflage.

• Arbeitsvorgang 2

Pumpenbecken zur Verschrottung mit Handbrenner zerlegen; Becken aus St37-Schwarzblech, ursprünglich mit Teeranstrich als Korrosionsschutz; extrem stark korrodiert, verschmutzt mit Berge- und Kohlenstaub; vor der Messung wurde stellenweise Bitumenmasse Plastikol 1 (Fa. Deitermann) und lösemittelhaltiger Bitumen-Dachlack neu aufgetragen.

• Arbeitsvorgang 3

Neun Bandrollen mit Handbrenner in Längsrichtung zerschneiden und zwei fettgefüllte Rohre DN 200, 1 m lang, mit Handbrenner in Längsrichtung zerlegen; Teile aus St37-Schwarzblech, verschmutzt mit Berge- und Kohlenstaub, Bandrollen mit Gummiabrieb, Rohre mit Staucherfett gefüllt.

• Arbeitsvorgang 4

Schrottteile mit Handbrenner zerlegen: ein Aufsatzkasten St37-Schwarzblech, ca. 1 m x 1 m x 1,5 m, ein Rohr DN 200, 2 m lang, St 37 verzinkt; beide Teile stark korrodiert und mit Berge- und Kohlenstaub verschmutzt.

Tabelle 9.1 zeigt die Ergebnisse der Messungen.

Tabelle 9.1:
Ergebnisse der Messungen bei den vier nachgestellten Arbeitsvorgängen

		Messwerte in ng/m ³		
Anilin	2-Naphthylamin	1-Naphthylamin	2-Aminobiphenyl	4-Aminobiphenyl
Arbeitsvorgang 1				
560	1,8	0,16	0,36	0,18
650	1,6	0,22	0,22	0,24
Arbeitsvorgang 2				
580	0,76	0,02	0,37	0,09
770	0,95	0,02	0,45	0,09
Arbeitsvorgang 3				
680	3,7	0,03	0,04	0,16
650	2,6	0,03	0,03	0,11
Arbeitsvorgang 4				
190	1,5	0,11	0,11	0,30
210	1,1	0,11	0,11	0,27

Kurzbeschreibung der Probenahme- und Analysenmethode

Die Probenahme von pyrolytisch erzeugten aromatischen Aminen erfolgte zeitgleich stationär mit jeweils zwei parallel betriebenen Gesamtstaub-Probenahmesystemen BGIA-GGP mit einem Sammelvolumen von 3,5 l/min. Der Probenträger besteht aus einem mit Polyurethanschaum gefüllten Glaszylinder, in dem ein feinkörniger mit Benzylalkohol imprägnierter Sulfonsäureaustauscher in der porösen Schaumstruktur verteilt ist.

Die Analyse der beladenen Filtersysteme übernahm das analytische Labor des Biochemischen Instituts für Umweltcarcinogene (BIU), Prof. Dr. Gernot Grimmer-Stiftung. Dabei werden die Filter zunächst mit Methanol gespült und mit Ammoniumacetatlösung entladen. Nach einer Derivatisierung und weiteren Reinigung wird die Quantifizierung durch Vergleich der auf das Filter aufgebrauchten inneren Standards d5-Anilin, d7-2-Aminonaphthalin und d9-4-Aminobiphenyl mit den gesammelten Aminen mithilfe Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) vorgenommen. Die Nachweisgrenzen betragen 0,05 bis 0,1 ng/Probe.

9.1.2 Kokereien

In Kokereien wird Steinkohle in Kammeröfen bei 1 250 bis 1 350 °C zur Erzeugung von Koks erhitzt. Aus dem dabei auch entstehenden Rohgas (Abbildung 9.1) wird Steinkohlenteer durch Abkühlen abgeschieden. Von geringerer Bedeutung ist die Gewinnung durch Schwelung bei einer Temperatur unter 700 °C.

Die Bildung aromatischer Amine beim Kokereiprozess belegt eine Untersuchung des Kokereirohgas auf der Ofendecke einer Kokerei (siehe Tabelle 9.2) [2].

Abbildung 9.1:
Steinkohlenverkokung

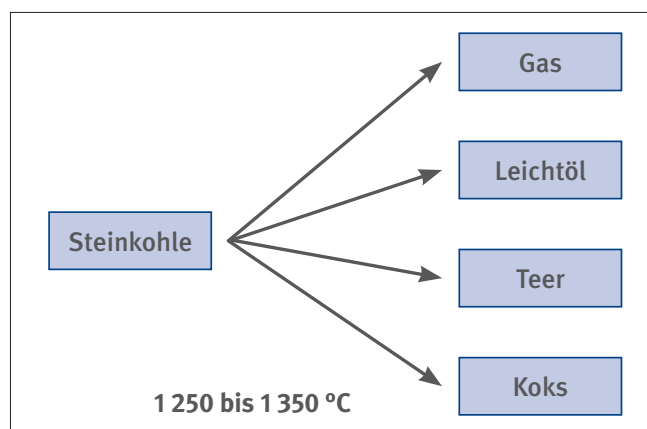


Tabelle 9.2:
Aromatische Amine im Kokereirohgas

Aromatisches Amin	Konzentration in µg/ m ³
Anilin	0,15
o-Toluidin	0,11
m-Toluidin	0,04
p-Toluidin	< 0,01
2-Aminobiphenyl	0,02
1-Naphthylamin	0,03
2-Naphthylamin	0,10
4-Aminobiphenyl	0,01
2-Aminofluoren	0,02
9-Aminophenanthren	0,03
2-Aminoanthracen	0,01
3-Aminofluoranthren	0,04
1-Aminopyren	0,01

Bei jüngeren Messungen im Jahr 2006 in einer Kokerei wurden zwei Arbeitsbereiche untersucht [3]:

- Arbeitsbereich 1: Steigrohrreinigung

In der Steigrohrreinigung wurde eine Person mit personenge-tragenen Messgeräten ausgerüstet, um die Exposition gegen-über aromatischen Aminen während der Ofenreinigung beim Befüllen des Ofens bewerten zu können.

- Arbeitsbereich 2: Füllwagen/Ofendecke

Die stationäre Messung erfolgte im Füllwagen, der regelmäßig über die Ofendecke fährt und die Ofensegmente nachein-ander öffnet und wieder schließt. Das Führerhaus ist durch eine Tür zugänglich, die überwiegend geschlossen ist. Der Füllwagenfahrer wechselt sich stündlich mit dem Einfeger auf der Ofendecke ab.

Eine Kurzbeschreibung der Probenahme- und Analysenmethode findet sich im Abschnitt 9.1.1 „Steinkohlenförderung“. Tabelle 9.3 zeigt die Ergebnisse der Messungen.

Tabelle 9.3:
Messergebnisse aus zwei Arbeitsbereichen in einer Kokerei

	Arbeitsbereich 1: Steigrohrreinigung	Arbeitsbereich 2: Ofendecke/Einfeger
Messort	personengetragen	Stationär im Fahrerstand/Füllwagen
Messdauer in min	200	198
Gefahrstoff	Messwerte in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
Anilin	1,619	0,583
o-Toluidin	0,182	0,124
m-Toluidin	0,198	0,103
p-Toluidin	0,156	0,106
1-Naphthylamin	0,017	0,026
2-Naphthylamin	0,021	0,036
2-Aminobiphenyl	0,005	0,002
4-Aminobiphenyl	0,001	0,001

Biomonitoring

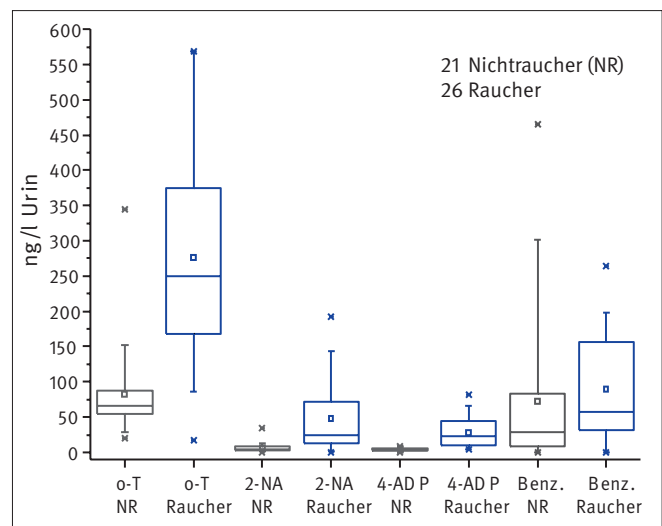
In einer Studie des BGFA – Forschungsinstitut für Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung wurden im Jahr 2007 insgesamt 47 männliche Kokereiarbeiter (26 Raucher) einer modernen europäischen Kokerei auf ihre Belastung durch die als humankarzinogen eingestuft aromatischen Amine 2-Naphthylamin (2-NA), 4-Aminodiphenyl (4-ADP), Benzidin (Benz.) und o-Toluidin (o-T) untersucht. Das Untersuchungskollektiv setzte sich aus Mitarbeitern des Koksofenbetriebs (n = 34) sowie der Nebengewinnung (n = 13) zusammen. Die äußere Belastung in der Arbeitsplatzluft wurde personengetragen mittels Gaschromatographie (GC) und hochauflösender Massenspektrometrie (MS) erfasst, während die innere Dosis im Urin über GC und Tandem-MS gemessen wurde.

Der Median von o-Toluidin in der Luft lag bei $1,3 \text{ ng}/\text{m}^3$ (Maximum $6,4 \text{ ng}/\text{m}^3$), für 2-Naphthylamin bei $0,14 \text{ ng}/\text{m}^3$ (Maximum $2,8$), für 4-Aminobiphenyl unterhalb der Nachweisgrenze von $0,1 \text{ ng}/\text{m}^3$ (Maximum $0,9$). Benzidin konnte bei einer Nachweisgrenze von $0,1 \text{ ng}/\text{m}^3$ nur in einer Luftprobe gefunden werden, die vom Arbeitsplatz eines Beschäftigten im Labor stammte. Die in der Luft gemessenen Konzentrationen lagen somit jeweils unterhalb von $10 \text{ ng}/\text{m}^3$ und damit deutlich unterhalb von Konzentrationen, wie sie in älteren Kokereien vereinzelt gemessen wurden [2].

Die ermittelten inneren Belastungen lagen im Bereich der Hintergrundbelastung der Allgemeinbevölkerung. Ein Unterschied zwischen Vor- und Nachschichtproben bestand ebenso wenig wie zwischen Beschäftigten an ofennahen und ofenfernen

Arbeitsplätzen. Die innere Belastung war vielmehr durch das individuelle Rauchverhalten bestimmt (Abbildung 9.2).

Abbildung 9.2:
Innere Belastung mit aromatischen Aminen bei Beschäftigten einer modernen europäischen Kokerei; o-T: o-Toluidin, 2-NA: 2-Naphthylamin, 4-AD P: 4-Aminodiphenyl, Benz.: Benzidin



Es bestanden signifikante Unterschiede ($p < 0,001$) zwischen Nichtrauchern (NR; n = 21) und Rauchern (R; n = 26) bei o-Toluidin (Median: $63 \text{ ng}/\text{l Urin}$ (NR) vs. $260 \text{ ng}/\text{l Urin}$ (R)), 2-Naphthylamin ($4,9$ vs. $24,4$) und 4-Aminodiphenyl ($2,9$ vs. $22,4$), nicht jedoch bei Benzidin ($26,0$ vs. $57,4$). Die Werte für o-Toluidin, 2-Naphthylamin und 4-Aminodiphenyl der Kokereibesäftigten

lagen jeweils im für Raucher und Nichtraucher aus der beruflich nicht belasteten Allgemeinbevölkerung typischen Bereich [4 bis 6]. Für Benzidin liegen bislang keine Biomonitoring-Vergleichswerte aus der Allgemeinbevölkerung vor.

Die Ergebnisse der Studie aus dem BGFA machen deutlich, dass die Belastungen der Beschäftigten dieser modernen Kokerei gegenüber den untersuchten aromatischen Aminen im Wesentlichen vom individuellen Rauchverhalten beeinflusst waren. Eine zusätzliche arbeitsplatzbedingte Belastung war nicht ersichtlich. Dabei ist zu betonen, dass das Biomonitoring sowohl die inhalative und dermale als auch eine mögliche orale Belastung erfasst.

9.1.3 Teeraufbereitung, Pech

Der sog. Kokereiteer enthält etwa 10 000 Inhaltsstoffe, von denen über 50 % polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind. Stickstoffhaltige Verbindungen treten im Wesentlichen als aromatische Heterocyklen wie z. B. Pyridin oder Chinolin auf. Kokeroirohteer wird zur Gewinnung der wertvollen Inhaltsprodukte destillativ aufgearbeitet. Tabelle 9.4 zeigt die üblichen Bezeichnungen der Destillationsfraktionen, ihre Siedegrenzen und die wichtigsten Inhaltsstoffe.

Die im Rohteer vorhandenen aromatischen Amine werden durch gezielte Destillation entsprechend ihrem Siedepunkt in

den einzelnen Fraktionen an- oder abgereichert. Dort wurden bisher in erster Linie die Substanzen gefunden, die auf der Kokereiofendecke mit einer Konzentration $\geq 0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ detektiert wurden (Tabelle 9.2), also Anilin, o-Toluidin und 2-Naphthylamin. Auf Anilin wird im Weiteren nicht eingegangen. Die Gehalte an aromatischen Aminen in den einzelnen Destillationsfraktionen (inklusive Rohteer) sind in Tabelle 9.5 dargestellt.

Nur wenige Messungen wurden an Arbeitsplätzen vorgenommen. In einer Steinkohlenteer-Raffinerie wurden Arbeitsbereiche und Tätigkeiten wie

- Entladung von Eisenbahnkesselwagen, die Rohteer mit einer Temperatur von ca. 90 °C enthalten,
- Anlagenfahrer in der kontinuierlichen Teerdestillation,
- Aufarbeitung von unterschiedlichen Ölfractionen, speziell die Anthracengewinnung,
- Herstellung von Strangpech

auf 2-Naphthylamin untersucht. In keinem Fall konnten bei personengetragener Probenahme Luftkonzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze von $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nachgewiesen werden.

Tabelle 9.4: Fraktionen der Teerdestillation

Fraktion	Siedegrenzen in °C	Hauptbestandteile
Leichtöl	< 180	Benzol, Toluol, Xylole
Carbolöl	180 bis 210	Alkylbenzole, Phenole, Kresole, Pyridin
Naphthalinöl	210 bis 230	Naphthalin, Methylnaphthalin, Thionaphthalin
Waschöl	230 bis 290	Alkyl-naphthaline, Diphenylacenaphthen
Fluorenöl	290 bis 310	Fluoren, Pyren, Carbazol, Anthracen, Phenanthren
Anthracenöl	310 bis 360	PAK höheren Molekulargewichtes
Pech	> 360	40 bis 50 % PAK mit vier bis sieben Ringen

Tabelle 9.5: Vorkommen aromatischer Amine in Teerfraktionen

Produkt/Fraktion	o-Toluidin in mg/kg = ppm	p-Toluidin in mg/kg = ppm	2-Naphthylamin in mg/kg = ppm
Rohteer	80		9 bis 100
Leichtöl	400	400	< Nachweisgrenze
Carbolöl	900	1 000	< Nachweisgrenze
Naphthalinöl	200	300	< Nachweisgrenze
Waschöl	15 bis 28	13	140 bis 660
Fluorenöl			530 bis 710
Anthracenöl	8	5	130 bis 370
Pech			8 bis 22

9.1.4 Heißverarbeitung von Teerprodukten

Im Straßenbau oder bei Dachdeckerarbeiten wurden bis in die 1960er-Jahre, vereinzelt bis in die 1970er-Jahre Teerprodukte

größtenteils heiß verarbeitet. Daher stellt sich in BK-Ermittlungsverfahren häufig die Frage, ob bei den Versicherten eine Exposition gegenüber Teerinhaltsstoffen wie z. B. 2-Naphthylamin vorgelegen hatte. Ergebnisse von Luftkonzentrationsmessungen

aus dieser Zeit müssen aufgrund der noch nicht so weit entwickelten Analysetechniken kritisch hinterfragt werden. Es ist auch nicht eindeutig belegt, ob eine Freisetzung der Amine bei in diesen Branchen üblichen Verarbeitungstemperaturen möglich und wie groß gegebenenfalls die Menge der freigesetzten Stoffe ist.

Daher hat das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) Untersuchungen grundsätzlicher Art durchgeführt, bei denen Rohteerproben auf 220 bis 240 °C erhitzt und die in einen übergeleiteten Stickstoff- bzw. synthetischen Luft-Strom freigesetzten aromatischen Amine analysiert wurden [7]. Da die Zusammensetzung der in der Vergangenheit in den verschiedenen Bereichen heiß verarbeiteten Teerprodukte nicht genau bekannt ist und somit auch keine Aussage zu den entsprechenden Amingehalten gemacht werden kann, wählte man für die Laboruntersuchungen Rohteerproben aus, die zwar so in der Vergangenheit nicht als Arbeitsstoffe eingesetzt wurden, aber eine prinzipielle Aussage über die Freisetzung der Amine erlauben sollten.

Bei einem Gehalt von ca. 80 mg/kg o-Toluidin und ca. 100 mg/kg 2-Naphthylamin im Teer und einer Versuchsdauer von zwei Stunden sowie einem übergeleiteten Gasstrom von 50 ml/min wurden bis zu 2,5 mg/kg an o-Toluidin (3 %) und 0,1 mg/kg (0,1 %) an 2-Naphthylamin freigesetzt. Dabei spielte es keine Rolle, ob Stickstoff oder synthetische Luft über die erhitzten Teerproben geleitet wurde. Weiterhin wurde in den Proben das ebenfalls als krebserzeugend (K2) eingestufte 2,4,5-Trimethylanilin nachgewiesen.

Daher ist nicht auszuschließen, dass Beschäftigte in den o. g. Branchen gegenüber krebserzeugenden aromatischen Aminen exponiert waren, wenn sie entsprechende Arbeiten mit erhitzten Teerprodukten ausgeführt haben. Die angewendeten Versuchstemperaturen liegen am oberen Rand der in der Vergangenheit angewandten Verarbeitungstemperaturen. Die Ergebnisse der Versuche haben daher lediglich qualitativen Charakter. Expositionshöhen können hieraus nicht abgeleitet werden. Für Dachdeckerarbeiten im Bereich Flachdachabdichtung mit heißen Teerklassemassen stellte das IFA entsprechende Tätigkeiten nach und ermittelte in Expositionsmessungen die Belastung von Dachdeckern gegenüber aromatischen Aminen. Die Ergebnisse finden sich im Abschnitt 11.1.1.

9.1.5 Betrieb von Dampflokomotiven

Während einer fahrplanmäßigen zweistündigen Fahrt einer Schmalspurbahn führte das IFA Messungen zur Ermittlung der Exposition gegenüber aromatischen Aminen auf dem Führerstand einer Dampflokomotive durch. Die stationären Probenahmesysteme (Waschflaschen mit 0,05 molarer Schwefelsäure) befanden sich an der Rückwand des Führerstands ca. 20 und 200 cm über dem Boden. Gefeuert wurde mit Steinkohle. Die genommenen Proben wurden auf 2-Naphthylamin, o-Toluidin, 4-Aminobiphenyl und 2,4,5-Trimethylanilin analysiert. Für alle vier Amine lagen die Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenzen. Diese betragen 0,5 µg/m³ für die beiden erstgenannten und 0,8 µg/m³ für die beiden zweitgenannten Stoffe [8].

9.2 Braunkohle

Die Verschwelung von Braunkohle bei 500 bis 550 °C und die Aufarbeitung des gewonnenen Teers war in der DDR ein wichtiger Wirtschaftsfaktor [9]. Im Gegensatz zum Steinkohleteer enthält Braunkohleteer nur etwa 5,5 % niedere und 9 % höhere aromatische Kohlenwasserstoffe. Über das Vorhandensein von aromatischen Aminen im Braunkohleteer oder seinen Folgeprodukten ist wenig bekannt. Rohbraunkohle wurde von der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie im Laborversuch unter Inertgas bei 500 °C verschwelt. Im Dichlormethan-Extrakt des Destillats ließ sich nach Überführen in eine schwach saure wässrige Phase sowohl o-Toluidin als auch 2-Naphthylamin über LC-MS/MS (LC: Liquid Chromatography) nachweisen. Die Konzentrationen lagen unter diesen Bedingungen unter 1 mg/kg. Eine Übertragung auf andere Verschwelungsbedingungen ist ohne weitere experimentelle Absicherung nicht möglich.

9.3 Bitumen

Bitumen wird durch Vakuumdestillation aus Erdöl gewonnen. Bei Analysen von sieben handelsüblichen Bitumensorten an der Justus-Liebig-Universität Gießen in den letzten Jahren konnten weder 2-Naphthylamin noch stickstoffhaltige Aromaten nachgewiesen werden [10; 11].

9.4 Holz

Wurzelteer, ein brauner Holzteer, wird durch trockene Destillation von Nadelholz gewonnen. Er wird zur Konservierung von Holz und Naturfasertauwerk, z. B. in der Schifffahrt, eingesetzt. Durch den Zusatz von Leinöl und Sikkativ entsteht das Anstrichmittel „Labsal“. Das IFA analysierte sowohl eine Probe Wurzelteer als auch eine Probe Labsal auf aromatische Amine. In beiden Proben wurden weder 2-Naphthylamin noch o-Toluidin, 4-Aminobiphenyl oder 2,4,5-Trimethylanilin nachgewiesen. Die Bestimmungsgrenzen lagen jeweils bei 1 µg/g [12].

Des Weiteren untersuchte das IFA einen Buchenholzteer, der als „Hufteer“ zur Behandlung von Pferdehufen verwendet wird. Auch in dieser Probe konnten die oben genannten aromatischen Amine nicht nachgewiesen werden.

Literatur

- [1] Mitteilung der Bergbau-Berufsgenossenschaft (heute Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie)
- [2] *Grimmer, G.; Naujak, K.-W.; Dettbarn, G.:* Beitrag zur Ursachenforschung exogen bedingter Blasenkarzinome. Forschungsberichtsreihe Humanisierung des Arbeitslebens, Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz, Fb 511. Bremerhaven, Wirtschaftsverlag NW 1987
- [3] Mitteilung der Bergbau-Berufsgenossenschaft (heute Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie)

- [4] *Riedel, K.; Scherer, G.; Engl, J.; Hagedorn, H. W.; Tricker, A. R.*: Determination of three carcinogenic aromatic amines in urine of smokers and nonsmokers. *J. Anal. Toxicol.* 30 (2006) Nr. 3, S. 187-195
- [5] *Weiss, T.; Angerer, J.*: Simultaneous determination of various aromatic amines and metabolites of aromatic nitro compounds in urine for low level exposure using gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. B.* 778 (2002) Nr. 1-2, S. 179-192
- [6] *Weiss, T.*: Entwicklung und Anwendung analytischer Methoden zum Biologischen Monitoring & Biochemischen Effektmonitoring von aromatischen Aminen im Rahmen arbeits- und umweltmedizinischer Fragestellungen. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (2005). <http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=977680002>
- [7] *Lichtenstein, N.; Quellmalz, K.; Bernards, M.*: Freisetzung aromatischer Amine aus Rohteerproben bei Temperaturen von 220 bis 240 °C. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 69 (2009) Nr. 9, S. 377-380. www.dguv.de/ifa, Webcode m233461
- [8] Persönliche Mitteilung der Verwaltungs-Berufgenossenschaft (2010)
- [9] *Bleichert, J.*: Zur Kanzerogenität von Braunkohlenschweltee. *Zbl. Arbeitsmed.* 48 (1998) Nr. 2, S. 144-149
- [10] *Knecht, U.; Stahl, S.; Woitowitz, H.-J.*: Handelsübliche Bitumensorten: PAH-Massegehalte und temperaturabhängiges Emissionsverhalten unter standardisierten Bedingungen. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 59 (1999) Nr. 11/12, S. 429-434
- [11] *Walter, D.*: Untersuchungen zum Gehalt von arbeitsmedizinisch-toxikologisch Inhaltsstoffen in Bitumen und Bitumen-Emissionen sowie human-experimentelle Versuche zu deren dermalen Resorption. Dissertation, Universität Gießen 2006
- [12] Persönliche Mitteilung der Berufsgenossenschaft für Transport und Verkehrswirtschaft (2010)

10 Synthetische organische Farbstoffe

10.1 Vorbemerkungen

Dieses Kapitel behandelt die Verwendung aromatischer Amine bei der Herstellung von organischen Farbstoffen. Farbstoff (colorants) ist der Oberbegriff für Farbstoffe (dyes) – im Anwendungsmedium löslich – und Pigmente (pigments) – im Anwendungsmedium unlöslich.

Die derzeit weltweite Produktion von organischen Farbstoffen wird auf knapp 1 Mio. t pro Jahr geschätzt. Anorganische Pigmente – das sind Titandioxid, Eisenoxide, Ruß und in geringeren Mengen Bleichromat, -molybdat, Oxide verschiedener Metalle mit Rutil- oder Spinellstruktur und in der Vergangenheit Cadmiumsulfid und -selenid – kommen zusammen auf 5 Mio. t pro Jahr. Die blauen und grünen Kupferphthalocyanine stehen zwischen den organischen und den anorganischen Pigmenten. Das heißt, die organischen Farbstoffe stellen nicht die Mehrheit der weltweit produzierten Farbstoffe dar [1 bis 3].

10.1.1 Umfang dieses Gebiets und notwendige Beschränkung dieses Beitrags

In den über 150 Jahren industrieller Herstellung organischer Farbstoffe wurden mehrere Millionen farbiger Verbindungen im Labor hergestellt und auf ihre Eigenschaften und Anwendbarkeit getestet. Von diesen wurden ca. 15 000 als Farbstoffe im industriellen Maßstab produziert. Aktuell werden weltweit ca. 5 000 organische Farbstoffe hergestellt. Wer alle irgendwann einmal produzierten Farbstoffe kennenlernen will, muss den Colour Index von der 1. Auflage 1924 bis zur letzten Ergänzung, der dritten und letzten in Papier erschienenen Auflage 1999 durcharbeiten – über 17 000 Seiten im Format von etwa DIN A4, inzwischen auch als DVD verfügbar. Wer sich nur für die heute verfügbaren Farbstoffe interessiert, benötigt nur die ab 2002 erschienene, ausschließlich online verfügbare 4. Auflage [4].

Beschränkt man sich auf Farbstoffe, die deutsche Hersteller nach 1945 aus aromatischen Aminen produzierten, die heute in die Kategorien K1 oder K2 eingestuft sind, bleiben immer noch mehrere Hundert Farbstoffe – allein fast 100 aus Benzidin.

Die Darstellung beschränkt sich deshalb auf die von deutschen Firmen nach 1945 aus 4-Aminodiphenyl, aus 2-Naphthylamin und aus 4-Chlor-o-toluidin hergestellten Farbstoffe und gibt für Benzidin und das 2006 von der MAK-Kommission in Kategorie K1 eingestufte o-Toluidin einige Beispiele. 1-Naphthylamin wird auch behandelt; eine Begründung wird dort gegeben. Die Schweizer Fa. Ciba-Geigy wird wegen ihres seit 1897 betriebenen Zweigwerkes in Grenzach unter die deutschen Hersteller eingereiht.

Einen Eindruck von der Komplexität der Farbenchemie soll die im Abschnitt 10.5 „Benzidin“ wiedergegebene Synthese von Direct Blue 2 aus Benzol und Naphthalin vermitteln. Benzol und Naphthalin gehören zu den Substanzen, die unsere Vorfahren aus Steinkohlenteer isoliert haben und die den Namen

„Teerfarben“ für die daraus hergestellten Farbstoffe hervorgehoben haben. „Teerfarben“ waren natürlich nie Bestandteil des Teers und auch die in geringen Mengen im Teer enthaltenen aromatischen Amine wurden nie aus diesem gewonnen.

10.1.2 Die Namen der Farbstoffe

Der Colour Index vergibt für jedes Farbstoff mit der gleichen chemischen Struktur, unabhängig von ggf. unterschiedlichen Handelsnamen, einen Colour-Index-Namen (C. I. Generic Name), der aus drei Teilen besteht: Das erste Wort macht Angaben zur Stoffklasse (Acid, Basic) oder zum Anwendungsgebiet (Food, Solvent) oder zur Färbetechnik (Mordant für Beizen-, Vat für Küpenfarbstoffe). Das zweite Wort gibt die Farbe an (black bis yellow). Es folgt eine fortlaufende Nummer. Farbstoffe mit verschiedenen Anwendungen können mehr als einen C.I.-Namen haben. Die folgenden Abschnitte enthalten zahlreiche Beispiele. Jedes Farbstoff mit bekannter Struktur erhält außerdem eine fünfstellige C.I. Constitution Number (siehe auch Abschnitt 3.2).

In aktuellen Sicherheitsdatenblättern findet man in der Regel wenigstens den C.I.-Namen und kann dann, so man Zugang zum Colour Index hat, relativ einfach nachschauen, um welchen Stoff es sich handelt.

Die von den Herstellern vergebenen Handelsnamen sind Fantasiebezeichnungen. In den Anfängen der Farbenherstellung haben politische Persönlichkeiten (Bismarckbraun oder Viktoriablau) oder andere eindrucksvolle Dinge (Kongorot, Sambienschwarz, Saturngelb) die Fantasie beflügelt. In der nicht ganz so weit zurückliegenden Vergangenheit hat man Sortimentsnamen kreiert, die im besten Fall etwas über die Stoffklasse (Acidol), Grundzüge der Struktur (Diamin), die Verwendung (Fett) oder die Herkunft (Luganil) erahnen lassen. Dem Sortimentsnamen folgt die Farbe und eine bis zu sechsstellige Buchstaben/Zahlen-Kombination, die einerseits die verschiedenen Farbstoffe mit gleicher Farbe in einem Sortiment, die strukturell keine Ähnlichkeit haben müssen, unterscheidet und andererseits Angaben zu Anwendungsgebiet und Farbnuance und anwendungstechnische Hinweise enthalten kann.

Jeder Hersteller vergibt seine eigenen Handelsnamen. Verwendet ein Hersteller das gleiche Farbstoff in mehreren Sortimenten, hat es bei ihm bereits mehrere Namen. Manchmal werden auch Sortimente mit neuen Namen eingeführt oder man führt ein neues System für die Buchstaben/Zahlen-Kombination zur näheren Kennzeichnung des Farbstoffs ein. Das hat z. B. zur Folge, dass ein und dasselbe Farbstoff, das im Colour Index Pigment Blue 60 heißt, wenn es als Pigment verwendet wird, und Vat Blue 4, wenn es als Küpenfarbstoff eingesetzt wird, unter ca. 32 Handelsnamen vermarktet wird.

Der Colour Index listet auch die Handelsnamen auf. Grundsätzlich kann man also aus einem Handelsnamen den C.I.-Namen und daraus die chemische Struktur ermitteln. Dabei ist zu

beachten, dass die Handelsnamen meist nur in den Auflagen aus der Zeit zu finden sind, zu der dieser Name genutzt wurde.

10.1.3 Verwendung aromatischer Amine bei der Synthese von Farbstoffen

Die Fa. Bayer hat die Herstellung von Farbstoffen aus 4-Aminodiphenyl 1953 aufgegeben. Die Fa. BASF hat die Herstellung des letzten Farbstoffs aus 2-Naphthylamin 1960 eingestellt. Bayer hat die Produktion von Benzidin 1971 beendet. Gleichzeitig wurde die Herstellung von Farbstoffen aus Benzidin in der gesamten damaligen Bundesrepublik Deutschland eingestellt. Mit Beginn der 1970er-Jahre erfolgte die erste Einteilung krebserzeugender Stoffe durch die MAK-Kommission.

Die in der Industrievereinigung Farbstoffe und organische Pigmente im VCI vertretenen Unternehmen stellen die unter das Verwendungsverbot der TRGS 614 fallenden Azofarbstoffe, die in krebserzeugende Amine spalten können, nicht her und vermarkten sie nicht. Das heißt aber nicht, dass es solche Farbstoffe nicht mehr gibt. Nach einer Aufstellung vom März 2001 waren damals 142 einschlägige Farbstoffe auf dem Weltmarkt erhältlich, erfreulicherweise keiner mit 4-Aminodiphenyl und keiner mit 2-Naphthylamin, aber 47 mit Benzidin als möglichem Spaltprodukt.

Zwar werden bei der Synthese aller Azofarbstoffe aromatische Aminoverbindungen verwendet, aber das bedeutet keineswegs, dass aromatische Amine bei der Synthese von Farbstoffen aus anderen Substanzklassen keine Rolle spielen.

Aromatische Aminoverbindungen spielen eine tragende Rolle bei der Produktion von Di- und Triarylmethanfarbstoffen. Sie sind wichtige Vorprodukte bei der Synthese von Polymethin- und von Schwefelfarbstoffen. Sie werden verwendet für die Herstellung einiger Anthrachinonfarbstoffe und von verwandten Farbstoffen mit polycyclischem aromatischem Grundgerüst. Mindestens 90 % der organischen Farbstoffe werden aus aromatischen Aminoverbindungen hergestellt, auch dazu geben die folgenden Abschnitte Beispiele.

10.2 4-Aminodiphenyl

10.2.1 Herstellung

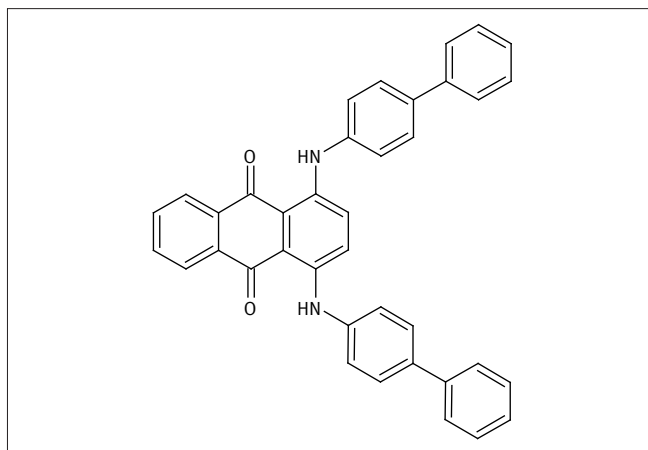
4-Aminodiphenyl wird nach der Standardmethode für die Herstellung von aromatischen Aminen, also durch Nitrieren von Diphenyl und Reduktion des 4-Nitrodiphenyls, erhalten. Bei der Nitrierung entstehen geringe Mengen 2-Nitrodiphenyl. Bayer hat die Herstellung von 4-Aminodiphenyl 1953 aufgegeben [5].

10.2.2 Farbstoffe

In der 2. Auflage des Colour Index von 1956 ist Bayer als Hersteller von zwei Farbstoffen genannt:

C.I. 61595 – Acid Green 36 (Abbildung 10.1): durch Kondensation von 4-Aminodiphenyl mit 1,4-Dihydroxyanthrachinon (Chinizarin); Handelsname: Alizarin Cyanin Grün GT

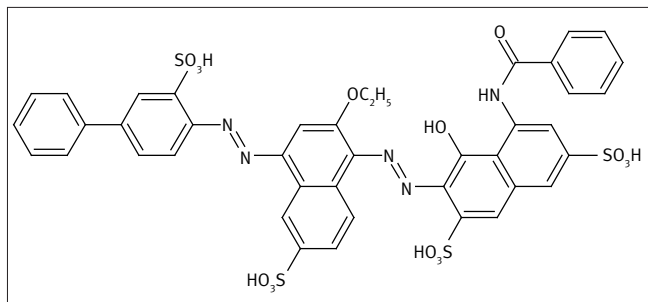
Abbildung 10.1:
Struktur von Acid Green 36



C.I. 28470 – Direct Green 13 (Abbildung 10.2): durch Sulfonieren zur 4-Aminodiphenyl-3-sulfonsäure, Diazotieren, Kuppeln mit 1-Amino-2-ethoxynaphthalin-6-sulfonsäure, erneutes Diazotieren und Kuppeln mit 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure; Handelsnamen: Brillant Benzo Echt Grün GL, ~ GLS, Benzo Viskose Grün GF

Die Produktion dieser Farbstoffe wurde mit dem Ende der Herstellung von 4-Aminodiphenyl 1953 eingestellt.

Abbildung 10.2:
Struktur von Direct Green 13



10.2.3 Sonstiges

Die einzige weitere hier bekannte technische Verwendung von 4-Aminodiphenyl ist die Kondensation mit Mesityloxid (4-Methylpent-3-en-2-on) zu 6-Phenyl-1,2-dihydro-2,2,4-trimethylchinolin. Das Produkt wurde unter der Bezeichnung Santoflex B als Alterungsschutzmittel in Gummi in den USA verwendet und die Verwendung wurde 1953 eingestellt.

10.3 2-Naphthylamin

10.3.1 Herstellung

2-Naphthylamin erhält man nicht durch Nitrieren von Naphthalin und Reduktion (siehe Abschnitt 10.4 „1-Naphthylamin“). Es wird hergestellt durch Sulfonieren von Naphthalin zur 2-Sulfonsäure, Alkalischmelze zum 2-Naphthol und Umsetzung mit Ammoniak/Ammoniumsulfid zum Amin (Bucherer-Reaktion). Ohne besondere Reinigungsschritte sind in allen Stufen ca. 10 % des 1-Isomers enthalten.

2-Naphthylamin kann erhalten werden durch Desulfonieren der 2-Naphthylamin-1-sulfonsäure (siehe Abschnitt 10.3.3) in Wasser bei 100 °C.

Die Fa. BASF hat die Herstellung von 2-Naphthylamin in den 1920er-Jahren eingestellt [6]. In den USA wurde es bis 1973 und in Italien bis 1978 hergestellt [7].

10.3.2 Farbstoffe

In der 2. Auflage des Colour Index von 1956 sind 18 Farbstoffe aufgeführt, die aus 2-Naphthylamin hergestellt wurden. In der 3. Auflage von 1971 findet sich ein optischer Aufheller. Von diesen 19 Verbindungen wurden 16 nach dem Zweiten Weltkrieg nicht mehr hergestellt oder es gibt keinen deutschen Hersteller.

Zwei Farbstoffe, die nur in der 2. Auflage genannt sind, stellte die Fa. BASF her:

C.I. 13420 – Acid Green 45: durch Diazotieren von 2-Amino-6-nitrophenol-4-sulfonsäure, Kuppeln mit 2-Naphthylamin und Bildung des 1 : 1 Chromkomplexes (Abbildung 10.3); Handelsname: Palatin Echt Grün BGN

Der Farbstoff wurde zum Färben von Wolle verwendet. Die Herstellung über 2-Naphthylamin, das wahrscheinlich aus dem Ausland bezogen wurde, wurde 1960 eingestellt [7]. Bis 1965 wurde der Farbstoff noch über den Umweg der 2-Naphthylamin-1-sulfonsäure produziert.

C.I. 68000 – Vat Red 35: durch Kondensation von 2-Naphthylamin mit 1-Nitro-anthrachinon-2-carbonsäure (Abbildung 10.4); Handelsname: Indanthren Rot RK

Als Küpenfarbstoff diente es zum Färben von Baumwolle, Kunstseide und Wolle. Die Produktion wurde 1956 eingestellt [6].

Die Fa. Bayer stellte einen Farbstoff her, der nur in der 2. Auflage genannt ist:

C.I. 14920 – Acid Red 16: durch Diazotieren von 2-Naphthylamin und Kuppeln mit 1-Naphthol-3,6-disulfonsäure (GR-Säure, Abbildung 10.5); Handelsname: Acilan Brillant Scharlach P5R

Dieser Farbstoff wurde vor dem Zweiten Weltkrieg in Ludwigshafen produziert und hieß damals Palatin Scharlach 3R und ~ 4R. Bei der Auflösung der IG Farben ist er offenbar zu Bayer geraten. Nach Angaben der Fa. Bayer wurden entsprechende Farbstoffe seit Mitte der 1940er-Jahre nicht mehr direkt aus 2-Naphthylamin hergestellt. Wahrscheinlich wurden die Farbstoffe bei Bayer über die 2-Naphthylamin-1-sulfonsäure erhalten [5; 8]. Das Ende der Produktion des Farbstoffs über diesen Weg ist nicht bekannt. Jedenfalls ist der Farbstoff im Supplement (1963) zur 2. Auflage des Colour Index als gestrichen eingetragen.

Abbildung 10.3:
Struktur von Acid Green 45

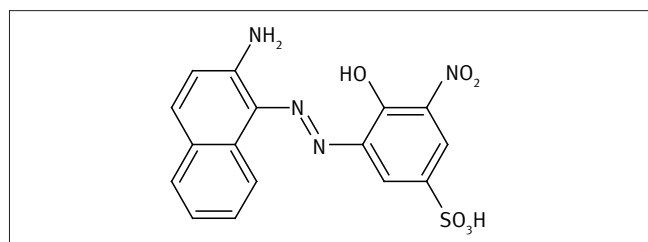


Abbildung 10.4:
Struktur von Vat Red 35

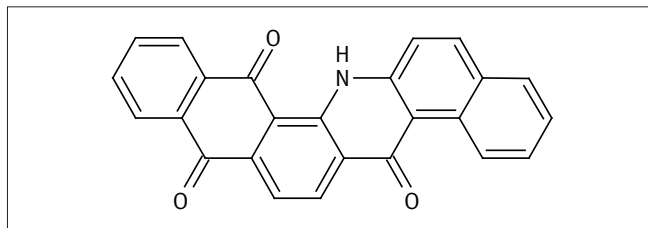
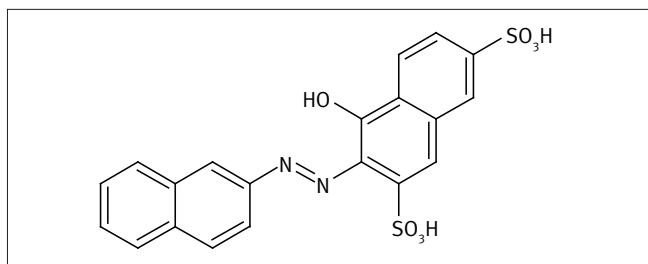


Abbildung 10.5:
Struktur von Acid Red 16



10.3.3 2-Naphthylamin-1-sulfonsäure (Tobias-Säure)

Die Herstellung der 2-Naphthylamin-1-sulfonsäure durch Sulfonieren von 2-Naphthylamin wurde in den 1920er-Jahren eingestellt. Danach wurde die 2-Naphthylamin-1-sulfonsäure durch Sulfonieren von 2-Naphthol und anschließende Bucherer-Reaktion hergestellt. Im letzten Schritt wird die Sulfonsäuregruppe zum Teil wieder abgespalten und es entsteht 2-Naphthylamin in beträchtlichen Mengen. Dieses fällt aus der alkalischen Reaktionsmischung aus und wird durch Filtration abgetrennt.

Die Fa. BASF hat die Tobias-Säure bis 1967 hergestellt [6], die Fa. Bayer bis in die 1980er-Jahre. Heute stammt die Tobias-Säure aus dem Ausland, z. B. aus China. Sie enthielt bis in die 1960er-Jahre 0,5 bis 1 % 2-Naphthylamin. Das Produkt der Fa. Bayer enthielt in den 1980er-Jahren weniger als 50 mg/kg 2-Naphthylamin. Heutige Tobias-Säure enthält nach Spezifikation unter 100 mg/kg 2-Naphthylamin.

10.3.4 Andere Farbstoffvorprodukte

Die zahlreichen anderen 2-Aminonaphthalinsulfonsäuren ohne oder mit zusätzlichen Substituenten werden ebenfalls nicht über 2-Naphthylamin, sondern auch über 2-Naphthol und die Bucherer-Reaktion hergestellt – siehe z. B. den Reaktionsweg zur 2-Naphthylamin-6,8-disulfonsäure (Amino-G-säure) und

7-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure (γ -Säure) in der rechten Spalte des Reaktionsschemas für Direct Blue 2. N-Alkyl-2-naphthylamine werden durch Kondensation von 2-Naphthol mit den aliphatischen Aminen erhalten – siehe z. B. Sudan Rot 462 im Abschnitt 10.7.4. N-Ethyl-2-naphthylamin setzte man für die Herstellung von Solvent Red 19, den alten Farbstoff für Heizöl, ein. Handelsnamen waren bei BASF Sudan Rot 7B, bei Bayer Ceres Rot 7B, bei Hoechst Fett Rot 7B. Aus dem als Gummichemie bekannteren N-Phenyl-2-naphthylamin (aus 2-Naphthol und Anilin) wurden bei Bayer drei Farbstoffe und bei Ciba-Geigy ein Farbstoff hergestellt.

10.4 1-Naphthylamin

10.4.1 Herstellung

Beim Nitrieren von Naphthalin erhält man als Hauptprodukt 1-Nitronaphthalin. Bei optimalen Reaktionsbedingungen enthält es 5 % 2-Nitronaphthalin, bei unpräziser Reaktionsführung können dies auch 10 % sein. Bei der folgenden Reduktion wird das 2-Isomer genauso wie das 1-Nitronaphthalin umgesetzt, sodass das so hergestellte 1-Naphthylamin mindestens 5 % 2-Naphthylamin enthält. Dies hielt man bis in die 1960er-Jahre für ausreichend sicher [9].

BASF hat die Herstellung von 1-Naphthylamin 1954 aufgegeben [6].

Danach produzierte in der alten Bundesrepublik nur noch die Fa. Bayer 1-Naphthylamin. Den Gehalt von 2-Naphthylamin im 1-Naphthylamin reduzierte Bayer 1967 um den Faktor 10. 1977 enthielt 1-Naphthylamin nur noch wenige mg/kg 2-Naphthylamin.

Das in der Farbenfabrik Wolfen verwendete 1-Naphthylamin enthielt bis 1990 ca. 1 % 2-Naphthylamin. Über seine Herkunft ist nichts bekannt.

10.4.2 Farbstoffe

In der 2. Auflage von 1956 und in der 3. Auflage von 1971 des Colour Index sind jeweils ca. 150 Farbstoffe aufgeführt, die damals aus 1-Naphthylamin hergestellt wurden. Da Mitte der 1970er-Jahre der Gehalt von 2-Naphthylamin im 1-Naphthylamin bei in Deutschland (alte BRD) produziertem 1-Naphthylamin stark reduziert wurde, sind Handelsnamen nur bis zur 1. Revision der 3. Auflage (1975) wiedergegeben.

Beispiele:

C.I. 26360 – Acid Blue 113: durch Diazotieren von Anilin-3-sulfonsäure (Metanilsäure), Kuppeln mit 1-Naphthylamin, erneutes Diazotieren und Kuppeln mit N-Phenyl-1-naphthylamin-8-sulfonsäure (Abbildung 10.6)

Hersteller und Handelsnamen:

- Bayer: Supranol Echt Cyanin 5R extra, ~ 5RT extra, Telon Echt Marineblau R

- Cassella: Perlamin Echt Marineblau WRL, Säure Leder Blau 5RN, Alphanol Blau 5RN, Alphanol Echt Marineblau 5RN
- Ciba: Tuch Echt Blau R, ~ RN, Säure Leder Blau RN, Benzyl Echt Blau 5R, Neonyl Marineblau R, Erionyl Marineblau R, ~ RE, Eriosin Marineblau 55R, ~ 55RX
- Hoechst: Lanaperl Echt Marineblau R, Woll Echt Marineblau 5R
- Wolfen: Walk Blau 5R extra

C.I. 16250 – Acid Red 44: durch Diazotieren von 1-Naphthylamin und Kuppeln mit 2-Naphthol-6,8-disulfonsäure (G-Säure) (Abbildung 10.6)

Hersteller und Handelsnamen:

- Cassella: Säure Leder Scharlach 6R, Kristall Ponceau 6R, Säure Leder Ponceau 6R

C.I. 18005 – Acid Violet 67, als Bariumsalz Pigment Violet 8: durch Diazotieren von 1-Naphthylamin und Kuppeln mit 1-Benzoyl-amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (siehe Abbildung 10.6)

Hersteller und Handelsnamen:

- BASF: Acid Violet 67 = Basolan Violett B, Pigment Violet 8 = Vulkanosin Violett BB

C.I. 26150 – Solvent Black 3: durch Diazotieren von Anilin, Kuppeln mit 1-Naphthylamin, erneutes Diazotieren, Kuppeln mit 1,8-Diaminonaphthalin und Umsetzung mit Aceton (Abbildung 10.6)

Hersteller und Handelsnamen:

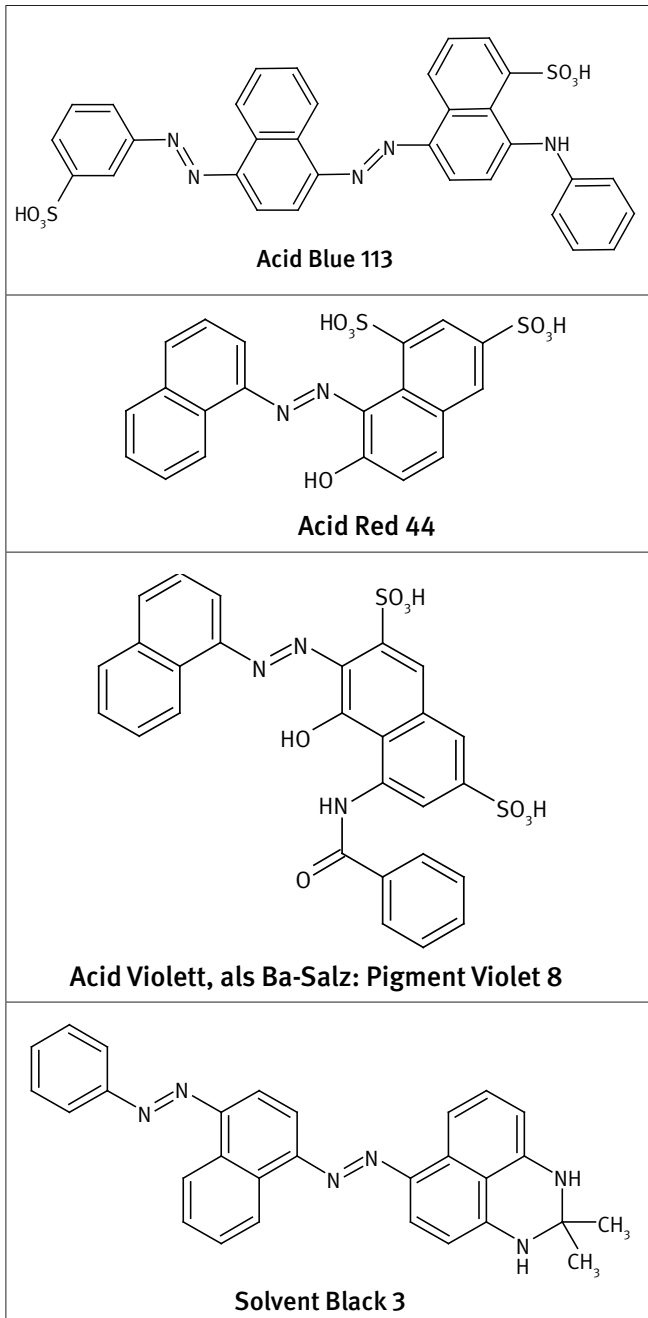
- BASF: Sudan Tiefschwarz B, ~ BB
- Bayer: Ceres Schwarz BN
- Hoechst: Fett Schwarz HB, ~ HBN
- Wolfen: Sudan Schwarz B

10.4.3 Farbstoffvorprodukte

Durch Sulfonieren von 1-Naphthylamin werden je nach Reaktionsbedingungen 1-Naphthylamin-2-sulfonsäure, -4-sulfonsäure (Naphthionsäure) oder -4,6-disulfonsäure (Dahlsche Säure II) erhalten. Die Herstellung anderer 1-Aminonaphthalin-sulfonsäuren ist komplizierter – siehe z. B. den Reaktionsweg zur 1-Aminonaphthalin-3,6,8-trisulfonsäure (Koch'sche Säure) und 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (H-Säure) in der linken Spalte des Reaktionsschemas für Direct Blue 2 (siehe Seite 72).

Durch N-Alkylierung und Arylierung erhält man nicht nur das als Gummichemie bekannte N-Phenyl-1-naphthylamin, sondern auch Vorprodukte für Triarylmethanfarbstoffe aus der Viktoria-Blau- und der Viktoria-Reinblau-Reihe.

Abbildung 10.6:
Strukturen von 1-Naphthylamin-Farbstoffen



10.5 Benzidin

10.5.1 Herstellung

Benzidin wird durch Reduktion von Nitrobenzol im Alkalischen zu Hydrazobenzol und dessen Umlagerung in Schwefelsäure hergestellt. Hersteller in den alten Bundesländern war Bayer. Die Herstellung von Benzidin und die Herstellung aller Farbstoffe aus Benzidin wurden in der damaligen Bundesrepublik 1971 eingestellt. In der DDR wurde die Benzidin-Fabrik in Bitterfeld 1969 stillgelegt. Die Herstellung von Farbstoffen aus Benzidin in Wolfen wurde 1976 beendet.

10.5.2 Farbstoffe

In der 2. Auflage von 1956 und in der 3. Auflage von 1971 des Colour Index sind jeweils ca. 250 Farbstoffe aufgeführt, die damals aus Benzidin hergestellt wurden. Davon wurden knapp 100 nach 1945 in Deutschland produziert.

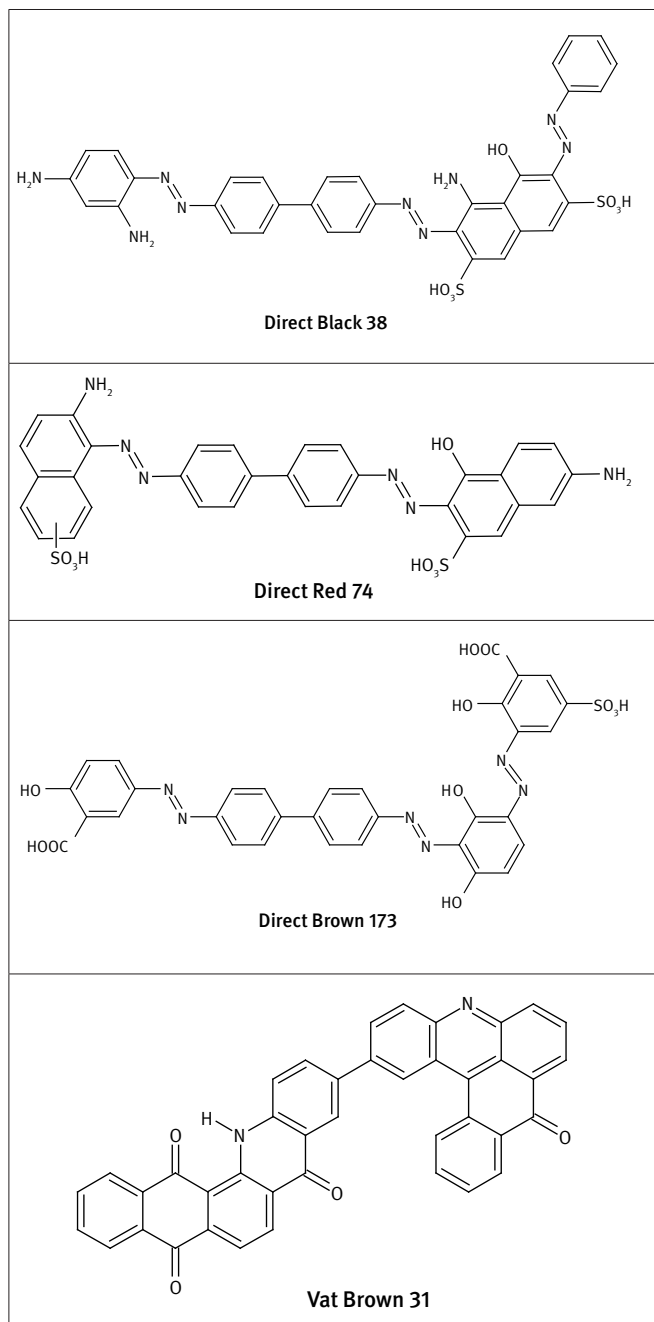
Beispiele:

C.I. 22590 – Direct Blue 2: durch Diazotieren von Benzidin und Kuppeln im Alkalischen mit 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, erneutes Diazotieren und Kuppeln mit 7-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure wiederum im Alkalischen (Abbildung 10.7, Seite 72).

Hersteller und Handelsnamen:

- Bayer: Benzo Schwarzblau BH, Benzo Blauschwarz BH, ~ FBH
- Cassella: Chromleder Dunkelblau BHM, Diamin Schwarz BHM, Diaminogen Velour Schwarz B
- Ciba: Chromleder Marineblau BH, Diazo Wildleder Schwarz, Melantherin BH, ~ BHX, Diazo Schwarz CR, Chromleder Schwarz BH, ~ CR, ~ DR
- Wolfen: Cutamin Dunkelblau CB, Triazol Dunkelblau BH, Sambesi Dunkelblau BH

Abbildung 10.8:
Strukturen von Benzidinfarbstoffen



Hersteller und Handelsnamen:

- Bayer: Benzo Tiefschwarz E, Benzo Leder Schwarz E, Papier Schwarz T
- Cassella: Perlamin Tiefschwarz E, Papier Tiefschwarz C, Chromleder Schwarz EM, Coir Tiefschwarz C, Diamin Tiefschwarz EC, Union Schwarz EM
- Ciba: Schwarz 2EMBL, ~ 4EMBL, Karbid Schwarz E, Chromleder Schwarz E, Direkt Schwarz CX, ~ CXR, ~ E, ~ 2E, Direkt Tiefschwarz EAC, Pergasol Schwarz 2R
- Hoechst: Brilliant Chromleder Schwarz H, Coranil Direkt Schwarz F
- Wolfen: Columbia Schwarz EP

C.I. 22170 – Direct Red 74: durch Diazotieren von Benzidin und Kuppeln mit dem technischen Gemisch der 2-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure und 2-Aminonaphthalin-7-sulfonsäure (Brönner- und Erdmann-Säure), erneutes Diazotieren und Kuppeln mit 6-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure (J-Säure) im Alkalischen (Abbildung 10.8).

Hersteller und Handelsnamen:

- Bayer: Benzo Bordeaux BB, Chromleder Bordeaux BXX

C.I. 30165 – Direct Brown 173: durch Diazotieren von 3-Amino-5-sulfosalicylsäure und Kuppeln mit Resorcin (1,3-Dihydroxybenzol); Diazotieren von Benzidin, Kuppeln mit Salicylsäure, erneutes Diazotieren und Kuppeln mit dem vorher erzeugten Vorprodukt (Abbildung 10.8).

Hersteller und Handelsnamen:

- Bayer: Benzo Cuprol Braun NL

- Wolfen: Cuproxon Braun BRL

BASF hat einen einzigen Farbstoff aus Benzidin hergestellt.

C.I. 70695 – Vat Brown 31: durch Kondensation von Benzidin mit 2 Mol 1-Nitro-anthracinon-2-carbonsäure und Ringschluss (Abbildung 10.8).

Handelsname: Indanthren Rotbraun R

Das in der 3. Auflage des Colour Index der Fa. BASF zugewiesene Direct Black 38 (siehe oben) wurde dort nicht hergestellt, sondern von Bayer gekauft, umetikettiert und als Lurazol Schwarz BA oder Papier Schwarz BA verkauft.

Fast alle Farbstoffe aus Benzidin sind Direktfarbstoffe, also geeignet zum Färben von Baumwolle, Kunstseide, Papier, Leder und Nylon.

10.5.3 Farbstoffvorprodukte

Durch Nitrieren von Benzidinsulfat wird 2-Nitrobenzidin erhalten. Daraus ist ein Farbstoff, C.I. 23090 – Mordant Yellow 48, von Bayer bekannt.

Handelsname: Diamant Chromgelb R Extra

Durch Erhitzen von Benzidinsulfat wird Benzidin-3-sulfonsäure erhalten. Daraus sind zwei Farbstoffe, C.I. 30365 – Direct Brown 69 und C.I. 22855 – Direct Brown 185, von Bayer bekannt.

Handelsnamen: Benzo Braun R und Chrom Soga Orange 29451

Benzidin-2,2'-disulfonsäure wird nicht aus Benzidin, sondern durch Reduktion der Nitrobenzol-3-sulfonsäure im Alkalischen und Umlagerung hergestellt.

10.5.4 „Benzidin-Pigmente“

Es gibt nur zwei Pigmente aus Benzidin (Pigment Orange 50 und Pigment Red 39), die von je einem Betrieb in Argentinien, in den Niederlanden und in den USA hergestellt wurden.

Die verkürzt als Benzidin-Pigmente bezeichneten Farbstoffe wurden und werden aus 3,3'-Dichlor-, 2,2',5,5'-Tetrachlor-, 3,3'-Dimethoxy-benzidin (o-Dianisidin) oder 3,3'-Dimethylbenzidin (o-Tolidin) hergestellt. Diese werden ihrerseits nicht über Benzidin, sondern durch Reduktion der entsprechend substituierten Nitrobenzole und Umlagerung erhalten.

10.6 4-Chlor-o-toluidin

10.6.1 Herstellung

4-Chlor-o-toluidin wird durch Chlorieren von N-Acetyl-o-toluidin oder N-Formyl-o-toluidin und Entfernen der Schutzgruppe erhalten. Daneben entstehen 2-Amino-3-chlortoluol und höher chlorierte Produkte.

4-Chlor-o-toluidin wurde von Hoechst hergestellt. Im September 1986 gab das Unternehmen die Herstellung und Verwendung auf [10].

10.6.2 Farbstoffe

Es sind sechs Pigmente bekannt, bei deren Herstellung 4-Chlor-o-toluidin eingesetzt wurde. Von diesen wurde eines nach 1945 nicht mehr und ein zweites nur in Japan produziert. Die restlichen vier Pigmente sind:

C.I. 12420 – Pigment Red 7: durch Umsetzung von 2-Naphthol-3-carbonsäure mit 4-Chlor-o-toluidin und Phosphortrichlorid zum Amid, Diazotieren von 4-Chlor-o-toluidin und Kuppeln mit dem Amid (Abbildung 10.9)

Hersteller und Handelsnamen:

- Ciba: Irgalit Rot CPV 6, ~ 4RH, ~ 4RLDX, Microsol Rot B, ~ BN, Pergantin Rot BN-LA, Unispers Rot 4RH-E, Irgafin Kirsch Rot T
- Hoechst: Permanent Rot F4RH

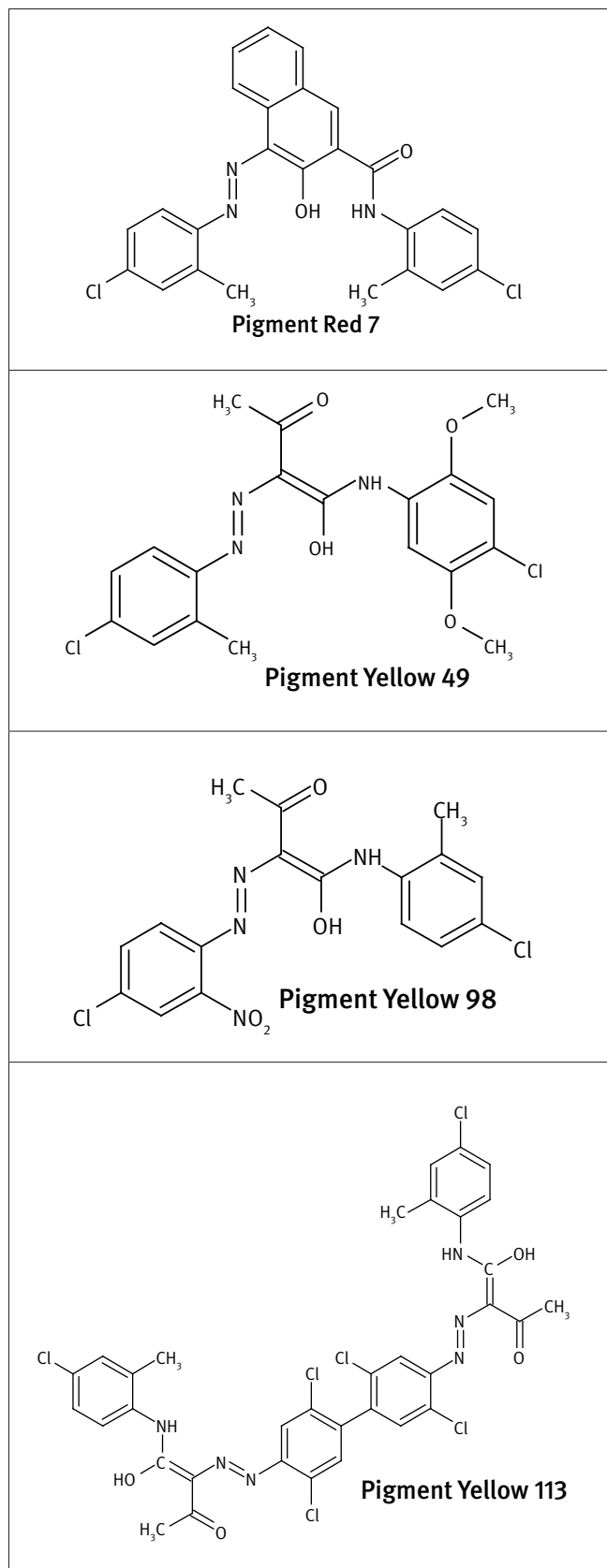
C.I. 11765 – Pigment Yellow 49: durch Umsetzung von Acetessigester oder Diketen mit 2,5-Dimethoxy-4-chloranilin zum Acetessigsäureamid, Diazotieren von 4-Chlor-o-toluidin und Kuppeln auf den Acetessigsäurerest (Abbildung 10.9)

Hersteller und Handelsname:

- Ciba: Microsol Gelb 4GN

C.I. 11727 – Pigment Yellow 98: durch Umsetzung von Acetessigester oder Diketen mit 4-Chlor-o-toluidin zum Acetessigsäureamid, Diazotieren von 2-Nitro-4-chloranilin und Kuppeln auf den Acetessigsäurerest (Abbildung 10.9)

Abbildung 10.9:
Strukturen von 4-Chlor-o-toluidin-Farbstoffen



Hersteller und Handelsname:

- Hoechst: Hansa Brillantgelb 10GX

C.I. 21126 – Pigment Yellow 113: durch Umsetzung von Acetessigsäureester oder Diketen mit 4-Chlor-o-toluidin zum Acetessigsäureamid, Diazotieren von 2,2',5',5'-Tetrachlorbenzidin und Kuppeln mit 2 Mol des Acetessigsäureamids (Abbildung 10.9)

Hersteller und Handelsnamen:

- Hoechst: PV-Gelb H10GL, Permanent Gelb H10GL, Novoperm Gelb H10GL

Pigment Yellow 49 wurde für die Viskosespinnfärbung und für die Färbung von Viskosefolien, -schwämmen und dergleichen in der Masse verwendet und dazu als wässrige Präparation angeboten. Die anderen Pigmente wurden in Lacken und in Druckfarben und zum Färben von Kunststoffen verwendet.

10.7 o-Toluidin

10.7.1 Herstellung

o-Toluidin wird durch katalytische Hydrierung von o-Nitrotoluol in der Gasphase hergestellt. Es gab und gibt mehrere Hersteller. Der größte dürfte Bayer gewesen sein.

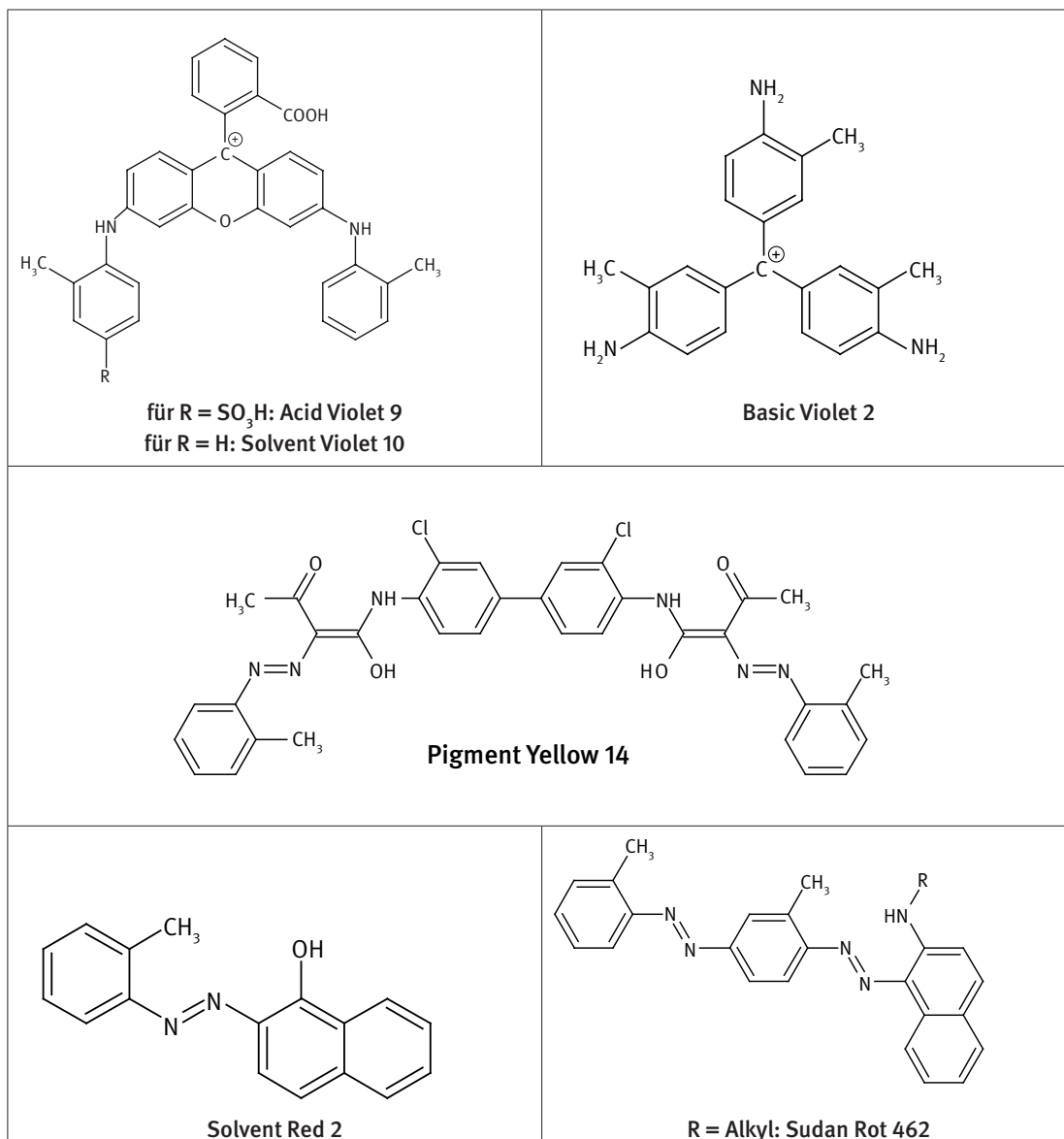
10.7.2 Farbstoffe

In der 2. Auflage des Colour Index von 1956 sind ca. 70 Farbstoffe aufgeführt, die damals aus o-Toluidin hergestellt wurden. In der 3. Auflage von 1971 sind 80 Farbstoffe verzeichnet.

Beispiele:

C.I. 45190 – Solvent Violet 10 und Acid Violet 9: durch Umsetzung von Dichlorfluoran mit o-Toluidin zu Solvent Violet 10 und Sulfonierung zum Acid Violet 9 (Abbildung 10.10)

Abbildung 10.10:
Strukturen von o-Toluidin-Farbstoffen



Hersteller und Handelsnamen:

- BASF: Solvent Violet 10 = Spritechrot 3B, A.V.9 = Echtsäureviolett ARR, Basacid Rot 498
- Ciba: Acid Violet 9 = Kiton Fuchsin A2R, Oxanal Violett A2R, Echt Leder Violett 4RN, Kiton Violett 4RN, Seifen Violett 4RN, Erio Fuchsin A2R

C.I. 42520 – Basic Violet 2: durch Kondensation von o-Toluidin und Formaldehyd zu 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan (K2) und Umsetzung mit o-Toluidin in Gegenwart eines Oxidationsmittels (Abbildung 10.10)

Hersteller und Handelsnamen:

- Bayer: Astra Neu Fuchsin G, Astrazon Fuchsin GN
- Hoechst: Leder Rubin HF, Neu Fuchsin G Kristall, Remacryl Fuchsin B, Duasyn Basisch Fuchsin MLB, Neu Fuchsin MLB

C.I. 21095 – Pigment Yellow 14: durch Umsetzung von Acetessigester oder Diketen mit 3,3'-Dichlorbenzidin zum Bis-acetessigsäureamid, Diazotieren von o-Toluidin und Kuppeln auf die Acetessigsäurereste (Abbildung 10.10)

Hersteller und Handelsnamen:

- BASF: Acnalin Gelb 2GR, Segnale Gelb 2GR, Termosolido Gelb 2GR, Vulcol Echt Gelb GR
- Ciba: Irgalit Gelb BRM, ~ BRBO, ~ BRMO, Microsol Gelb 2G, Irgaphor Gelb BR, ~ R-BRO, Diarylid Gelb BT-49, ~ BTK-52, Unisperse Gelb BRM-PI
- Horna Gelb RC-210, Microlen Gelb BRM-MC
- Hoechst: Permanent Gelb G, Vulkan Echt Gelb G

C.I. 12005 – Solvent Red 2: durch Diazotieren von o-Toluidin und Kuppeln mit 1-Naphthol (Abbildung 10.10)

Hersteller und Handelsname:

- Wolfen: Sudan Braun 3B

Die Herstellung dieser Farbstoffe war spätestens 1992 eingestellt.

10.7.3 Farbstoffvorprodukte

o-Toluidin kann man durch Umsetzung mit Alkoholen N-alkylieren, mit Ethylenoxid oxethylieren, in 3- oder in 4-Stellung nitrieren, in 4-Stellung sulfonieren oder chlorieren (siehe Abschnitt 10.6 „4-Chlor-o-toluidin“).

10.7.4 Sudan Rot 462, ein bedeutender Farbstoff für Mineralölprodukte

Die TRGS 614 verbietet die Verwendung von Azofarbstoffen, die in die dort genannten krebserzeugenden aromatischen Amine

gespalten werden können, und von deren Zubereitungen sowie von Zwischen- und Fertigerzeugnissen, die mit diesen Farbstoffen bzw. deren Zubereitungen gefärbt sind. Von diesem Verbot sind ausgenommen

- der Import von Mineralölen, die mit Solvent Red 24, 164 oder 215 gefärbt sind,
- die Herstellung von Solvent Red 215 und dessen Verwendung zum Färben von Mineralölen für den Export und
- die Herstellung eines Farbstoffs, der nur durch zwei CAS-Nummern charakterisiert wird, und dessen Verwendung zum Färben von Mineralölen auch für den Einsatz im Inland.

Der zuletzt genannte Farbstoff wird erhalten durch Diazotieren von o-Toluidin, Kuppeln mit sich selbst zu o-Aminoazotoluol (K2), erneutes Diazotieren und Kuppeln mit einer Mischung von zwei 2-Naphthylaminen, die am Stickstoff mit zwei verschiedenen, langen Alkylresten substituiert sind. Der Farbstoff wird von der Fa. BASF hergestellt. Er ist seit 1977 **der** per Mineralölsteuergesetz vorgeschriebene Farbstoff zur Kennzeichnung von steuerlich begünstigten Mineralölprodukten – Diesel für die Landwirtschaft und Heizöl. Zum technisch sinnlosen Färben von Schmierölen und -fetten ist er ebenfalls hervorragend geeignet.

Der Farbstoff, Handelsname Sudan Rot 462 (Abbildung 10.10), kommt als Konzentrat in Mineralöl in sämtliche Raffinerien und zu den Schmierstoff-Formulierern und gelangt letzten Endes – wenn auch in sehr verdünnter Form – zum Endverbraucher, auch zum privaten.

10.8 Exposition

Zu Zeiten der Verwendung von 4-Aminodiphenyl, 2-Naphthylamin oder Benzidin wurden so gut wie keine Messungen der Konzentrationen von Stoffen in der Luft an Arbeitsplätzen und noch weniger Biomonitoring durchgeführt.

4-Aminodiphenyl, 1- und 2-Naphthylamin und Benzidin sind Feststoffe. Sie wurden zu jener Zeit mittels Schaufel aus Apparaten heraus oder in Apparate hinein befördert oder aus Säcken in die Reaktionskessel hineingeschüttet. Die Beschickung eines Kessels mit einigen 100 kg Substanz dauert auf diese Weise ca. eine Stunde. Für die Dauer dieser Tätigkeiten ist eine Konzentration von 10 mg/m³ einatembarem (Gesamt-)Staub anzusetzen. Dieser Wert ist deutlich höher als die Konzentrationen, die bei nachgestellten Arbeiten mit Mehl und mit Zucker als Modellsubstanzen erhalten wurden, und liegt am oberen Rand der Werte, die bei Messungen an entsprechenden Arbeitsplätzen in Wolfen in der ersten Hälfte der 1970er-Jahre gefunden wurden. Dabei trat außerdem intensiver Hautkontakt mit dem Staub der beförderten Stoffe auf.

o-Toluidin ist flüchtig. Es wurde im ungünstigsten Fall in Fässern bezogen und mit einer Tauchpumpe oder durch Einsaugen in die Reaktionskessel befördert. Die Tauchpumpe oder das Tauchrohr wurden zu jener Zeit nach dem Herausziehen aus dem Fass im Arbeitsbereich abgelegt. Mit noch realistischen Annahmen ist bei Befüllung eines Kessels pro Schicht ein Schichtmittelwert

von 0,1 mg/m³ o-Toluidin anzusetzen. Hautkontakt konnte beim versehentlichen Berühren des Tauchrohrs auftreten. Dies passierte jedoch höchstens gelegentlich.

4-Chlor-o-toluidin hat einen Schmelzpunkt von 30 bis 31 °C. Bis 1970 wurde 4-Chlor-o-toluidin als Schmelze in Fässer abgefüllt, in diesen zur Verwendung wieder aufgeschmolzen und, wie für o-Toluidin beschrieben, in die Reaktionskessel befördert. Expositionsmöglichkeiten waren, wie beim o-Toluidin, vorhanden. Nach 1970 wurde das Hydrochlorid hergestellt, in Säcke abgefüllt und zur Weiterverarbeitung aus den Säcken in die Reaktionskessel eingetragen [10].

In den 1970er-Jahren wurden zunehmend die flüssigen Amine und 1-Naphthylamin als Schmelze in Tanklagern bereitgehalten und den Kesseln per (beheizter) Rohrleitung zugeführt, und die Beschäftigten verwendeten zunehmend Persönliche Schutzausrüstung. Für die Zeiträume ab 1980 liegen in der Regel Konzentrationsmessungen vor. Dies kann hier nicht pauschal dargestellt, sondern muss in jedem Einzelfall ermittelt werden (siehe hierzu auch Kapitel 7).

Literatur

- [1] *Herbst, W.; Hunger, K.*: Industrial organic pigments – Production, properties, applications. 2. und 3. Aufl. Wiley-VCH, Weinheim 1995 und 2003
- [2] *Hunger, K.* (Hrsg.): Industrial dyes – Chemistry, properties, applications. Wiley-VCH, Weinheim 2003
- [3] *Zollinger, H.*: Color chemistry – Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. 3. Aufl. Helvetica Chimica Acta, Zürich, Wiley-VCH, Weinheim 2003
- [4] Colour Index. 2. Aufl. 1956 und 3. Aufl. 1971 inklusive Revisionen und Ergänzungen von 1963, 1975, 1982, 1987 und 1992. Hrsg.: Society of Dyers and Colorists, Bradford, Yorkshire
- [5] *Ehrlicher, H.*: Neubildungen der Harnwege durch aromatische Amine. Werk C. In: *Gross, E.* (Hrsg.): Berufskrebs. Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg 1967
- [6] Mitteilung der Fa. BASF
- [7] *Nutt, A. R.*: Toxic hazards of rubber chemicals. Elsevier, London 1984
- [8] Mitteilung der Fa. Bayer, 1997
- [9] Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie. 12. Bd. Lösungsmittel bis Nitrochlorbenzole und -toluole. 3. Aufl. S. 632. Urban & Schwarzenberg, München 1960
- [10] Mitteilung der Fa. Infracor Hoechst, 2007

11 Bauindustrie

11.1 Dachdecker und Bauwerksisolierer

Dachdeckerarbeiten teilen sich grob nach Steildach-, Flachdach- und Fassadenarbeiten auf. Je nach Region üben die Dachdecker auch Klempnerarbeiten aus. Die Frage der Exposition von Dachdeckern gegenüber aromatischen Aminen stellt sich nur bei der Verarbeitung teerhaltiger Produkte.

11.1.1 Flachdachabdichtung – Teerdachbahnen

In der Flachdachabdichtung wurden ursprünglich Teerdachbahnen mit Heißteer verklebt. Diese Teerklebemasse war ein sogenannter präparierter Teer, den die Industrie aus Teerpech und filtriertem Anthracenöl hergestellt und meist in Fässer abgefüllt hatte. Die als Rollenware konfektionierten Teerdachbahnen, auch Dachpappen genannt, wurden aufs Dach transportiert. Die Teerklebemasse haben die Dachdecker in Kesseln erhitzt. Die Verarbeitungstemperatur der geschmolzenen Teerklebemasse betrug etwa 150 °C, jedoch durften 120 °C keinesfalls unterschritten werden. Beim Transport des flüssigen Teerpechs mit Eimern über Leitern auf das Dach traten zwangsläufig Wärmeverluste auf. Aus diesem Grund hielt man die Teerkocher vorsorglich bei einer Temperatur über 200 °C in der Höhenmitte des Kessels. Das heiße Teerpech wurde mit einem Besen auf der Dachfläche verteilt, und in die noch heiße Klebemasse wurden die Dachbahnen möglichst blasenfrei ausgerollt. Um Undichtigkeiten zu vermeiden, verlegte man in der Regel zwei bis drei Schichten Dachbahnen übereinander. Auch bei späteren Reparaturen wurden die neuen Teerdachbahnen häufig auf die alten geklebt. Teerdachbahnen wurden nie mit einem Brenner verschweißt. Eine inhalative Aufnahme von Teerdämpfen bestand nur bei der direkten Verarbeitung von Heißteer, die immer im Freien stattfand.

Teerpech hatte einen 2-Naphthylamingehalt von etwa 20 µg/g, Anthracenöl von 130 bis 370 µg/g.

Bei der Beurteilung der Tätigkeit von Dachdeckern geht man allgemein davon aus, dass die krebserzeugenden aromatischen Amine 2-Naphthylamin und o-Toluidin in früheren Jahren bei Heißteerarbeiten in die Atemluft abgegeben wurden und so zu einer inhalativen Exposition führten. Zuverlässige Messdaten für diese Arbeiten existierten bisher nicht. Es gibt zwar zu dieser Fragestellung eine Veröffentlichung von *Zorn* aus dem Jahr 1966, die darin genannten sehr hohen Werte für aromatische Amine konnten bei späteren Untersuchungen aber nie bestätigt werden. Der Grund für die Abweichung in den Messergebnissen liegt in der aus heutiger Sicht ungenügenden Exaktheit der Analysemethoden in den 1960er-Jahren.

Um zu klären, ob und in welcher Höhe aromatische Amine beim Erhitzen von Teer freigesetzt werden, führte das IFA das Projekt „Nachstellende Untersuchungen bei Dachdeckerarbeiten“ [1] durch. Die Spezifikation früher verwendeter Teerklebemassen wurde aus der Literatur ermittelt [2] und die Herstellung einer ausreichenden Menge bei einer Firma der Teerchemie in Auftrag

gegeben. Die Klebemasse wurde entsprechend der Literaturangabe aus 70 % Steinkohleteerpech und 30 % Anthracenöl hergestellt. Der 2-Naphthylamingehalt wurde vom IFA mit ca. 75 mg/kg analytisch ermittelt. Ein alter Kocher wurde beschafft und ein mit den früheren Arbeitsweisen vertrauter Dachdecker für die Arbeiten hinzugezogen.

Nach ersten orientierenden Messungen am Kocher beim Aufheizen und Warmhalten der Teerklebemasse wurde für die Nachstellung der Klebearbeiten ein Holzpodest ähnlich einer Dachfläche gebaut. Die Arbeiten beim Bedienen des Kochers und beim Kleben der Dachpappe mit flüssigem Teerkleber wurden messtechnisch erfasst. Die Temperaturen (220 bis 230 °C) entsprachen den Erfahrungswerten und der technischen Notwendigkeit beim Verarbeiten von Teerklebemassen nach Vorgabe des Dachdeckers.

Für die Arbeiten am Kocher ergab sich eine Exposition gegenüber 2-Naphthylamin von 14,8 µg/m³. Aufgrund der geringen Anzahl von Messwerten (< 10) wurde diese Konzentration aus dem doppelten arithmetischen Mittelwert berechnet.

Für das Verkleben ergab sich als doppelter arithmetischer Mittelwert eine Konzentration von 2,5 µg/m³. Dieser Wert kann je nach örtlichen und klimatischen Bedingungen auch das Doppelte betragen.

Bei diesen Werten handelt es sich um tätigkeitsbezogene Konzentrationen. Bei der Berechnung von z. B. schichtbezogenen Belastungen in Ermittlungen zur BK 1301 müssen die genauen Zeitanteile der Klebearbeiten und Arbeiten am Teerkocher ermittelt und berücksichtigt werden.

Bei den Messungen wurden neben 2-Naphthylamin die drei weiteren Amine o-Toluidin, 4-Aminobiphenyl und 2,4,5-Trimethylanilin berücksichtigt. Die Konzentrationen lagen deutlich unter der von 2-Naphthylamin (siehe auch Abschnitt 9.1.4 „Heißverarbeitung von Teerprodukten“).

Bereits in den 1950er-Jahren wurden die Teerdachbahnen allmählich von Bitumendachbahnen abgelöst, sodass 1967 nur noch weniger als 10 % auf Teerbasis auf dem Markt waren. Bis 1965 gab es neben den Teerdachbahnen und den Bitumendachbahnen auch teerverschnittene Bitumendachbahnen. Diese waren jedoch kaum verbreitet und deshalb von untergeordneter Bedeutung. Ab 1979 wurden teerhaltige Dach- und Dichtungsbahnen gar nicht mehr hergestellt.

Trotz der primär hohen Verarbeitungstemperatur bestand bei Arbeiten mit Teerdachbahnen ständiger Hautkontakt zu diesen, zu abgekühltem Teer und zu teerverschmutzter Kleidung, was durch die zu dieser Zeit deutlich längere Tragedauer und die fehlenden Reinigungsmöglichkeiten erklärt werden kann. Wissenschaftliche Erkenntnisse zur dermalen Exposition liegen bisher nicht vor.

Die beschriebene Vorgehensweise war nach Aussage älterer Dachdecker und Bauwerksisolierer durchaus üblich und im Dachdeckerhandwerk kein Einzelfall.

11.1.2 Flachdachabdichtung – Bitumendachbahnen

Bitumendachbahnen wurden niemals mit Heißteer verklebt, sondern immer in Heißbitumen verlegt. Bitumen wurde in Blöcken geliefert. In den 1970er-Jahren kamen die Bitumenschweißbahnen auf den Markt, die mit einem Propanbrenner oder Heißluftfön von der Unterseite erhitzt und durch das so erweichte Bitumen verklebt werden. Bei der Verarbeitung von Heißbitumen und Bitumendachbahnen ist aufgrund der Zusammensetzung des verwendeten Ausgangsmaterials eine Exposition gegenüber krebserzeugenden aromatischen Aminen ausgeschlossen.

11.1.3 Abdichtung – Flüssigkunststoffe

Neben dem klassischen Abdichtungsmaterial Bitumen verwenden Dachdecker seit einigen Jahren gelegentlich Mehrkomponenten-Kunstharzsysteme auf der Basis von ungesättigten Polyesterharzen, Methacrylatharzen, Polyurethanen oder Polyharnstoff-Polyurethan-Kombinationen. Für die Flüssigkunststoffe stehen verschiedene Reaktionskomponenten wie Polyester, Polyole, Isocyanate, Acrylate, Amine oder Peroxide zur Verfügung. Je nach Produkt und Einsatzbereich können als Aminkomponente die aromatischen Amine N,N-Bis-(2-hydroxypropyl)-p-toluidin, N,N-Dimethyl-p-toluidin, Methylbis(methylthio)phenyl-1,3-diamin oder Diethyltoluylendiamin enthalten sein. Die genannten aromatischen Amine sind nicht als krebserzeugend eingestuft (siehe auch Abschnitt 11.10 „Säureschutzbau und Beschichtungsarbeiten“).

11.1.4 Korkdämmungen

Dachdecker führten bis in die 1970er-Jahre Isolierungen mit Korkdämmungen aus, ebenfalls zumeist im Flachdachbereich, aber auch in Kühlräumen von Brauereien, Gaststätten etc. Bis 1964 stellte der Hauptproduzent diese Dämmmaterialien mit dem Bindemittel Teer her, danach nur noch mit Bitumen. Auch die Kork-Dämmmaterialien wurden wie die Dachbahnen heiß verklebt.

11.1.5 Dachlacke

Dachlacke auf der Basis lösemittelhaltiger Teerprodukte wurden von Dachdeckern bis in die 1960er-Jahre kalt verstrichen. Hierbei kam es nicht zur Freisetzung von 2-Naphthylamin in die Atemluft. Lediglich sehr geringfügige dermale Kontakte traten über Spritzer auf.

11.2 Korrosionsschutz und Stahlwasserbau

Brücken, Stahlkonstruktionen, Industrieanlagen und andere Teile aus unlegiertem Stahl korrodieren rasch, sofern nicht geeignete Gegenmaßnahmen ergriffen werden. Korrosion tritt nicht nur durch Witterungseinflüsse auf, sondern auch durch

Einwirkung aggressiver Substanzen. Zum Schutz vor Korrosion wurden in der Vergangenheit hauptsächlich Grundierungen auf der Basis von Bleimennige oder Zinkchromat verwendet. Auf diese Rostschutzgrundierung brachte man anschließend einen widerstandsfähigen Deckanstrich auf.

Korrosionsschutzarbeiten führten in der Regel Betriebe aus, die sich auf dieses Gebiet spezialisiert hatten. Daneben gab es wenige Malerbetriebe, deren Leistungsspektrum sich nicht nur auf typische Hausmalerei beschränkte, sondern auch Korrosionsschutzarbeiten umfasste.

Im Korrosionsschutz können im Hinblick auf aromatische Amine folgende Produkte und Verfahren betrachtet werden.

11.2.1 Zweikomponenten-Epoxidharz-Lackfarben

Epoxidharze sind in der Regel Zweikomponentenprodukte, bestehend aus der Epoxidharz-Komponente und der Härter-Komponente. Epoxidharze wurden von dem Schweizer Chemiker *P. Castan* in den 1930er-Jahren entwickelt und 1939 patentiert. Schon 1943 hat man im deutschen Flugzeugbau Metall-Metall-Klebeverbindungen mit Epoxidharzen hergestellt. Im Baubereich werden Epoxidharze seit etwa 1955 eingesetzt. Zu den Anwendungsgebieten für Epoxidharze zählt auch der Korrosionsschutz. Hier dienen Epoxidharz-Lackfarben neben anderen Lacksystemen als Deckbeschichtung.

Unter den Härtern für Epoxidharz-Lackfarben befand sich – ebenfalls seit ca. 1955 – mit 4,4'-Diaminodiphenylmethan auch ein aromatisches Amin. 1988 hat der Gesetzgeber 4,4'-Diaminodiphenylmethan als krebserzeugenden Stoff in Kategorie 2 eingestuft. Neben 4,4'-Diaminodiphenylmethan waren weitere Aminhärter in Gebrauch, aber keine mit in Kategorie 1 oder 2 eingestuften aromatischen Aminen. Sofern Epoxidharz-Lackfarben im Korrosionsschutz als Deckbeschichtung benutzt wurden, enthielten deshalb deren Härter nur gelegentlich 4,4'-Diaminodiphenylmethan.

Epoxidharz-Produkte mit 4,4'-Diaminodiphenylmethan als Härter sind zwar für spezielle technische Anwendungen wichtig, ihre gesamte Bedeutung ist dagegen gering.

Eine von GISBAU, dem Gefahrstoff-Informationssystem der BG BAU, durchgeführte Auswertung von Sicherheitsdatenblättern für den Zeitraum von 1997 bis 2006 hat ergeben, dass weniger als 1 % der Produkte das aromatische Amin 4,4'-Diaminodiphenylmethan als Härter enthielt.

11.2.2 Teerpech und Teer-Epoxidharz-Produkte

Eine Sonderform des Korrosionsschutzes wird im Stahlwasserbau betrieben. Zum Stahlwasserbau gehören z. B. Düker, Schleusentore, Wasserbehälter und Kläranlagen. Der Stahl steht in den Stahlwasserbau-Anlagen ständig oder zumindest regelmäßig in direktem Kontakt zu Wasser. Im Stahlwasserbau und teilweise in anderen speziellen Bereichen (z. B. Kraftwerke, ausgewählte Chemieanlagen) hat man Teerpech- oder Teerpech-Epoxidharz-Beschichtungen den Vorzug gegenüber Bleimennige- oder Zinkchromat-Grundierungen gegeben.

Teerpechbeschichtungen bestanden aus Steinkohlenteerpech, das in organischen Lösemitteln gelöst war. Die Beschichtungen wurden von Hand kalt verstrichen. Hierbei kann es nur zu sehr geringfügigen dermalen Expositionen durch ungewollte Spritzer auf die Haut gekommen sein. In seltenen Fällen haben Beschäftigte Teerpechbeschichtungen im Spritzverfahren aufgetragen. Dabei bestand neben der dermalen auch eine inhalative Exposition.

Teer-Epoxidharz-Beschichtungen waren Zubereitungen aus Steinkohlenteerpech und Epoxidharz. Einige der Teer-Epoxidharz-Beschichtungen können als Härter 4,4'-Diaminodiphenylmethan enthalten haben. Die Verarbeitung der Teer-Epoxidharz-Produkte geschah meist von Hand, manchmal im Spritzverfahren. Im Stahlwasserbau, speziell an Schleusentoren, werden den Teer-Epoxidharz-Systemen ähnelnde Produkte auch heute noch verwendet. Diese Materialien enthalten anstelle von herkömmlichem Teerpech entweder Petrolharze oder Teerpech, dessen krebserzeugende Komponenten abgereichert wurden.

Teerpech hat einen 2-Naphthylamingehalt von etwa 20 ppm. Der Anteil von 2-Naphthylamin in der Zubereitung und im Produkt für den Stahlwasserbau ist je nach Verdünnungsgrad entsprechend geringer als in Teerpech.

Meist sind in die Stahlwasserbau-Anlagen Bauteile aus Beton integriert. Da diese Betonteile ebenfalls permanent mit Wasser in Berührung kommen, wurden auch sie mit Teerpech oder Teerepoxidharzen beschichtet.

Bei der Vergabe von Aufträgen schrieben die Auftraggeber meist konkret vor, welche Produkte zu verwenden waren.

Korrosionsschutzarbeiten mit teerhaltigen Beschichtungen machten nur einen kleinen Teilbereich des gesamten Korrosionsschutzes aus und wurden bei Weitem nicht von allen im Korrosionsschutz tätigen Personen durchgeführt.

11.2.3 Entschichtungsarbeiten

Altbeschichtungen werden zumeist durch Abstrahlen oder von Hand mit der Stahlbürste entfernt. Chemisches Entschichten mit Abbeizmitteln findet äußerst selten statt. Beim Entfernen von Altbeschichtungen aus 2-K-Epoxidharz-Lackfarben besteht keine Exposition gegenüber aromatischen Aminen. Das 4,4'-Diaminodiphenylmethan wird beim Aushärten zu wasserunlöslichen Verbindungen umgesetzt und liegt als solches nicht mehr vor.

Hinsichtlich des Entfernens teerhaltiger Beschichtungen siehe Abschnitt 11.12.

11.3 Feuerungsbau

Firmen auf dem Gebiet des Feuerungsbaus übernehmen die Aufgabe, Feuerfestmaterialien in Anlagen, die bei hohen Temperaturen betrieben werden, einzubauen. Beispiele für derartige Anlagen mit Hochtemperaturprozessen sind die Drehrohrofen der Zementindustrie, Hochöfen, Konverter und Pfannen der Eisen- und Stahlindustrie, Crackanlagen für Raffinerien und Petrochemie, Reaktoren für chemische Prozesse etc.

Die Feuerfestmaterialien lassen sich in teerpechgebundene und Produkte ohne Teerpechbindung einteilen. In beiden Gruppen wiederum unterscheidet man zwischen geformten und ungeformten Feuerfestmaterialien. Zur Herstellung teerpechgebundener Feuerfestmaterialien können Steinkohlenteerpech und Steinkohlenteeröle eingesetzt werden. Teilweise werden mit Petrolpech Feuerfestmaterialien produziert. Hersteller der Feuerfestmaterialien ist die Feuerfestindustrie (siehe Kapitel 18).

Teerpechgebundene Feuerfestmaterialien benötigt man in einigen Anlagen zur Eisen- und Stahlerzeugung. Bereiche, in denen Beschäftigte des Feuerungsbaus geformte oder ungeformte Erzeugnisse mit Teerpechbindung verarbeiten, können sein:

- Hochöfen
- Gießrinnen
- Konverter
- Stahlpfannen

11.3.1 Hochöfen

Hochöfen sind über viele Jahre kontinuierlich in Betrieb. Nach einer Betriebsdauer von ca. zehn Jahren ist eine Neuzustellung erforderlich. Nach dem Ausbruch der alten verbrauchten Auskleidung eines Hochofens wird diese von Feuerungsmaurern neu erstellt.

Ein Hochofen hat die Form zweier abgestumpfter Kegel, die sich mit ihren breiten Enden berühren. Der obere längere Kegel heißt Schacht, der untere kürzere Kegel wird als Rast bezeichnet. Die Rast besteht aus einer Metallhülle, die mit Kohlenstoffsteinen (siehe Abschnitt 11.3.5) ausgekleidet ist. Der Schacht besteht aus einem Mauerwerk mit feuerbeständigen Schamottesteinen im Inneren. Schamottesteine sind stets teerpechfrei. Eiserne Ringe und Bänder umgeben den Schacht und stabilisieren ihn. Die Rast sitzt auf einem Gestell, das seinerseits auf einem Bodenstein ruht. Der Gestelldurchmesser liegt im Bereich von 15 m. Beide Kegel zusammen – Schacht und Rast – können Höhen von 25 bis 30 m erreichen [3].

Bei der Neuzustellung wird am Boden des Hochofens im Bereich des Gestells eine feuerfeste Ausgleichsmasse eingebracht und eben abgezogen, ähnlich wie beim Einbau von Estrich. In diese Ausgleichsmasse werden Grafitblöcke verlegt. Ebenso besteht die Auskleidung des Gestells aus Grafitblöcken.

Da der Hochofenquerschnitt kreisförmig ist, die Grafitblöcke am Boden aber geradlinig verlaufen, entsteht im Übergang zwischen Seitenbereich und Bodenplatte ein Hohlraum, den man als Ringspalt oder Ringfuge bezeichnet. Die Ringfuge wird ebenfalls mit feuerfester Stampfmasse verfüllt und mit einem Druckluftwerkzeug verdichtet. Gegebenfalls ist ein Zuschnitt der Kohlenstoffsteine oder Grafitblöcke erforderlich.

Da einige der benötigten Materialien schwer sind, werden diese meist mit einem Stapler transportiert. Um den Stapler und andere Gerätschaften wie z. B. Steinsägen in den Hochofen zu bringen, wird eine Öffnung in die Wandung gebrochen.

Die Größe der Baustelle „Hochofen“ ermöglicht es, dass an einer Stelle Grafitblöcke gesetzt werden können und gleichzeitig

an anderer Stelle feuerfeste Masse eingebracht und gestampft wird.

Das Roheisen, das während des Hüttenprozesses aus dem Eisenerz gebildet wird, sammelt sich im Gestell. Von dort wird es als flüssige Schmelze (1 300 bis 1 450 °C) etwa alle zwei Stunden durch das Stichloch abgelassen. Anschließend muss das Stichloch wieder verschlossen werden. Hierzu verwendet man feuerfeste Stichlochstopfmassen. Die Analyse einer Stichlochstopfmasse im IFA ergab Gehalte für o-Toluidin und 2-Naphthylamin von jeweils 5 µg/g.

11.3.2 Gießrinnen

Das flüssige Roheisen, das den Hochofen durch das Stichloch verlässt, wird über eine Gießrinne entweder in Formen oder in feuerfest ausgekleidete Pfannen geleitet. Diese dienen zum Transport des flüssigen Roheisens zu den Stahlwerken. Die Gießrinne besteht aus Stahlbeton mit Maßen von etwa 20 m Länge, 1 m Breite und 1,5 m Tiefe. Nach oben ist sie offen. Ihre Innenwände und der Boden sind mit einer Feuerfestmasse ausgekleidet. Die Gießrinne unterliegt starkem Verschleiß. Deshalb kann bereits nach mehrmonatigem Betrieb eine Sanierung der Rinnenauskleidung erforderlich sein.

Bei einer Sanierung wird zunächst die oberste Schicht der bestehenden feuerfesten Auskleidung mit einer Spezialfräse abgetragen. Nach dem Entfernen des abgefrästen Materials der Altbeschichtung, u. U. durch Ausblasen mit einer Druckluftlanze, wird eine neue etwa 5 cm starke Schicht Feuerfestmasse im Spritzverfahren aufgetragen. Das in erdfeuchtem Zustand in Säcken angelieferte Material wird per Hand in einen Mischer (z. B. Durchlaufmischer) gefüllt. Da Hochöfen in der Regel nicht nur mit einer Gießrinne bestückt sind, läuft der Hochofen weiter, wenn die Gießrinne saniert wird. Durch Übertragung der Wärme vom Hochofen auf die Umgebung kann die Temperatur einer Gießrinne bei der Sanierung 200 °C oder mehr betragen.

Nach mehrmaligen Sanierungsgängen ist die Auskleidung der Rinne nicht mehr zu reparieren und muss gänzlich erneuert werden. Dazu wird als erstes die komplette Feuerfestauskleidung teils von einem Bagger, teils mit Drucklufthämmern von den Wandungen und dem Boden der Gießrinne entfernt, sodass der Stahlbeton sichtbar wird. Anschließend wird eine Stahlschalung installiert. Das Einbringen der Feuerfestmasse in die Gießrinne geschieht hydraulisch über Mischanlagen. Die Feuerfestmasse wird meist aus Big-Bags in den Mischer aufgegeben und über Schläuche zwischen Betonwand der Gießrinne und die Schalung gepumpt. Anschließend wird die eingebrachte Feuerfestmasse verdichtet (z. B. mit einem Flaschenrüttler). Auch bei der Neuzustellung kann die Gießrinne noch eine Temperatur von über 100 °C haben.

11.3.3 Konverter

Konverter sind birnenförmige kippbare Stahlbehälter mit feuerfester Innenauskleidung. Sie dienen zur Umwandlung von Roheisen in Stahl oder auch zur Gewinnung von Kupfer.

Ihr Bodendurchmesser beträgt etwa 5 m. Nach oben hin weitet sich der Konverter, hat in der Mitte seinen größten Durchmesser

und verengt sich anschließend wieder zur Öffnung, die dem Boden gegenüber liegt.

Bei der Konverterzustellung werden zunächst die alten Feuerfeststeine ausgebrochen. Die Feuerfeststeine zur Ausmauerung eines Konverters besitzen verschiedene Formate. Jeder Feuerfeststein ist mit einer Typ-Nummer versehen, über die er identifiziert werden kann. Bereits an der Farbe der Nummer auf einem Feuerfeststein lässt sich erkennen, ob es sich um einen Stein für den Boden oder die Wand handelt. Für Konverter gibt es Mauerpläne, aus denen hervorgeht, an welcher Stelle welcher Steintyp eingesetzt werden muss und wie viele Steine eines Typs in den Konverter eingesetzt werden müssen. Der Einbau der Feuerfeststeine in den Konverter erfolgt ohne Mörtel. Stabilität wird durch versetzten Einbau erreicht.

Durch die unterschiedliche Geometrie von Stein (gerade Linien) und Konverterhülle (gebogen) entsteht im Übergangsbereich vom Boden zur Wand ein Spalt. Nach Mauerplan werden die Feuerfeststeine so gewählt, dass der Ringspalt (= Ringfuge) möglichst klein ausfällt. In diese Ringfuge wird feuerfeste Stampfmasse geschüttet und mit einem Druckluftwerkzeug verdichtet. Anschließend wird erneut feuerfeste Stampfmasse eingebracht und verdichtet. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die etwa 1 m tiefe Ringfuge vollkommen gefüllt ist und mit der Steinlage am Boden bündig abschließt.

Mehrere Varianten für das Einbringen der feuerfesten Stampfmasse in den Konverter bzw. dessen Ringfuge wurden in der Praxis angewendet. Manchmal wurde die erdfeuchte Stampfmasse von außen über eine Art „Schüttertrutsche“ direkt in den Ringspalt geschüttet. Dabei hat ein Beschäftigter auf die richtige Positionierung des Endes der Rutsche geachtet. Trotz des erdfeuchten Zustandes der Stampfmasse kam es bei dieser Methode zu einer Staubentwicklung. In anderen Fällen wurde die feuerfeste Stampfmasse als Sackware mit einem Transportkorb in den Konverter befördert. Feuerungsmaurer schütten die Stampfmasse aus den Säcken heraus in den Ringspalt und verdichten sie mit einem Drucklufthammer.

11.3.4 Stahlpfannen

Stahlpfannen dienen dazu, das flüssige Roheisen aufzunehmen und zum Konverter zu transportieren. Sie sind wie Konverter mit Feuerfeststeinen ausgekleidet. Die Feuerfeststeine werden spiralförmig eingebaut. Diese Arbeiten führen ebenfalls Unternehmen des Feuerungsbaus aus.

11.3.5 Feuerfeste Materialien für die Eisen- und Stahlerzeugung

Bei der Eisen- und Stahlerzeugung werden als feuerfeste Auskleidung häufig teerpechgebundene bzw. kohlenstoffgebundene Materialien, Kohlenstoffsteine oder Grafitsteine eingesetzt. Bei der Herstellung teerpechgebundener bzw. kohlenstoffgebundener Feuerfeststeine oder Kohlenstoffsteine werden anorganisch-mineralische Basiskomponenten wie Magnesit oder Rohstoffe wie Petrolkoks, Pechkoks, Ruß mit Stahlwerksteer als Bindemittel gemischt.

Ursprünglich bestand das Bindemittel für teerpechgebundene Feuerfesterzeugnisse in etwa aus 60 % Teerpech und 40 % Anthracenöl. Im Laufe der Zeit wurde der Anthracenölanteil bis auf 8 bis 10 % reduziert.

Wird ein aus anorganisch-mineralischen Komponenten oder kohlenstoffhaltigen Komponenten (z. B. Petrolkoks) und Stahlwerksteer gepresster Formkörper bei Temperaturen bis 300 °C wärmebehandelt, so entweicht ein Teil der enthaltenen flüchtigen Komponenten aus dem Bindeteer. Die anorganisch-mineralischen Komponenten bzw. die Kohlenstoffkomponenten werden durch das Teerpech gebunden. Derartige Produkte nennt man, da sie noch nicht gebrannt sind, grüne Formkörper.

Wird dieser grüne Formkörper anschließend bei Temperaturen von 600 bis 1 200 °C gebrannt, so findet eine Verkokung statt, eine Umwandlung des Teerpechs in Bindekoks. Diesen Prozess bezeichnet man auch als Carbonisierung. Dabei werden nochmals flüchtige Bestandteile ausgetrieben [4; 5].

Gewonnene Erzeugnisse sind kohlenstoffgebundene Feuerfeststeine auf Magnesitbasis (kohlenstoffgebundene Magnesiasteine) oder Kohlenstoffsteine auf der Basis von Petrolkoks, Pechkoks oder ähnlichen Ausgangsmaterialien.

Je nach Auftrag bauen Beschäftigte im Feuerungsbau beispielsweise gebrannte Feuerfeststeine oder getemperte Feuerfeststeine, teerpechgebundene Feuerfestmassen, Grafitsteine oder Kohlenstoffsteine ein. Die Anlagen durchlaufen nach der Zustellung stets eine Aufheizphase. Sofern getemperte, aber noch ungebrannte Steine verwendet wurden, erfolgt eine Umwandlung von Teerpech in Bindekoks.

Feuerfestmassen für die Zustellung von Gießrinnen gibt es z. B. mit einem Teerpechanteil unter 5 %. Auch die noch ungebrannten teerpechhaltigen Feuerfestmassen erfahren während dieser Betriebsphase eine Carbonisierung.

Der „Kohlenstoff“ in den Feuerfeststeinen und Feuerfestmassen bewirkt u. a., dass das Roheisen und die Stahlschmelze nicht an der Ausmauerung anhaften. Kohlenstoffgebundene Feuerfestmaterialien, Kohlenstoff- und Grafitsteine sind in den für sie vorgesehenen Bereichen normalerweise widerstandsfähiger als Feuerfestmaterialien ohne Kohlenstoff und somit einem geringeren Verschleiß unterworfen. Kunstharzgebundene Feuerfestmaterialien können die kohlenstoffgebundenen Feuerfestmaterialien bei der Eisen- und Stahlherstellung nicht ersetzen.

11.3.6 Exposition bei der Zustellung im Bereich Eisen- und Stahlindustrie

Die Tätigkeit in Hochöfen, Konvertern und Pfannen sowie an Gießrinnen ist beim Ausbruch und beim Abfräsen alter Feuerfestmaterialien mit einer intensiven Staubentwicklung verbunden. Beim Einbau teerpechgebundener Feuerfestmassen tritt ebenfalls eine Staubentwicklung auf. Deren Intensität hängt davon ab, wie die Feuerfestmassen eingebracht werden (Sackentleerung, Schüttrutsche, Aufspritzen). Eine leichte Staubentwicklung tritt auch beim Schneiden von Steinen auf. Teilweise kommt es zur Freisetzung gas- und dampfförmiger

Komponenten, wenn teerpechgebundene Massen auf heißen Untergrund aufgebracht werden.

Untersuchungen von teerpechgebundenen ungebrannten Feuerfestmaterialien auf aromatische Amine sowie Messungen auf aromatische Amine beim Einbau dieser Materialien liegen nicht vor.

Eine Exposition gegenüber Inhaltsstoffen von teerpechgebundenen ungebrannten Feuerfestmassen ist beim Einbau dieser Materialien als Stampfmasse für Ringfugen, als Ausgleichsmasse im Bodenbereich von Hochöfen, als Stichlochstopfmasse sowie bei der Neuzustellung oder Sanierung von Gießrinnen anzunehmen. Auch beim Schneiden von teerpechgebundenen Feuerfeststeinen, die noch nicht gebrannt wurden, kann eine Exposition gegenüber Teerbestandteilen vorgelegen haben. Bei der Verarbeitung von Grafitblöcken, Kohlenstoffsteinen und kohlenstoffgebundenen Steinen – also sämtliche Materialien, die eine Carbonisierung durchlaufen haben – ist keine Exposition gegenüber aromatischen Aminen zu erwarten.

Ehemals ungebrannte teerpechhaltige Feuerfestmassen, die bei der Sanierung abgefräst oder vor der Neuzustellung ausgebrochen werden, waren während des vorangegangenen Betriebs so hohen Temperaturen ausgesetzt, dass ebenfalls eine Carbonisierung stattgefunden hat. Folglich wird beim Entfernen dieser Materialien keine Exposition gegenüber aromatischen Aminen auftreten (siehe auch Kapitel 18).

11.4 Malerhandwerk

11.4.1 Grundsätzliche Betrachtungen und Begriffsdefinitionen im Malerhandwerk

Der Begriff „Farbe“ hat im Malerhandwerk eine dreifache Bedeutung. Der Maler bezeichnet damit den Farbton (die farbliche Erscheinung eines Gegenstands, Materials etc.), das Farbmittel (eine farbige Substanz) sowie das Malerprodukt (Dispersionsfarbe etc.) an sich.

Zur Herstellung einer Malerfarbe oder eines Lackes bedarf es – vereinfacht betrachtet – folgender drei Komponenten: eines Farbmittels, eines Bindemittels und eines Lösemittels. Darüber hinaus benötigen die meisten Malerprodukte zusätzlich einen Füllstoff.

Farbmittel

Als Farbmittel bezeichnet man Stoffe, die in der Lage sind, ihre Farbe auf andere Materialien zu übertragen. Die Farbmittel für Malerprodukte lassen sich folgendermaßen einteilen:

1. anorganische Farbmittel: nur Pigmente, die synthetisch gewonnen werden
2. organische Farbmittel: synthetisch gewonnen
 - a) Azofarbmittel
 - Azofarbstoffe

- Azofarbstoffe auf der Basis krebserzeugender aromatischer Amine
 - Azofarbstoffe auf der Basis nicht krebserzeugender aromatischer Amine
 - Azopigmente
 - b) Farbmittel anderer Konstitution
 - Farbstoffe (z. B. Triarylmethan- oder Anthrachinonfarbstoffe)
 - Pigmente (z. B. Phthalocyaninpigmente)
3. Natürliche Farbmittel: Farbstoffe und Pigmente aus Tieren, Pflanzen, Erde oder Mineralien gewonnen

Anorganische Farbmittel

Aus der Gruppe der anorganischen Farbmittel werden nur die anorganischen Pigmente (farbige unlösliche Substanzen) für Malerprodukte verwendet. Lösliche farbige anorganische Materialien sind aufgrund ihres chemisch-technischen und toxikologischen Verhaltens für Malerzwecke völlig ungeeignet.

Beispiele für Malerpigmente auf der Basis anorganischer Verbindungen sind heute Lithopone, Titandioxid, Zinkweiß, Englischrot, Chromoxidgrün, Berlinerblau und Ultramarin, früher auch Cadmiumgelb und Chromgelb [6].

Organische Farbmittel

Die organischen Farbmittel lassen sich in Azofarbmittel und Farbmittel anderer Konstitution unterteilen. Bei den Azofarbmitteln wiederum differenziert man zwischen den löslichen, bioverfügbaren Azofarbstoffen und den im Anwendungsmedium praktisch unlöslichen, nicht bioverfügbaren Azopigmenten. Diese Unterscheidung zwischen löslich und unlöslich wird auch bei allen anderen organischen Farbmitteln getroffen.

Unter den Azofarbstoffen gibt es sowohl Vertreter, die durch Spaltung der Azobindung krebserzeugende aromatische Amine freisetzen können und die deshalb dem Verwendungsverbot der TRGS 614 unterliegen, als auch Vertreter, die hierbei keine krebserzeugenden aromatischen Amine abspalten. Organische Farbmittel sind mit Ausnahme von Ruß im Gegensatz zu einigen anorganischen Farbmitteln (Weißpigmente) stets bunt!

Beispiele für organische Farbmittel, die im Malergewerbe eingesetzt wurden oder werden, sind Echtgelb, Hansagelb, Lackrot, Permanentrot, Signalrot, Encelackviolett, Brillantgrün, Heliogenblau, Bremerblau und Pigmenttiefschwarz [7; 8].

Natürliche Farbmittel

Natürliche Farbmittel werden entweder aus Pflanzen und Tieren gewonnen oder stammen aus Lagerstätten von Erden und Mineralien. Farbmittel pflanzlicher und tierischer Herkunft sind in der Regel natürliche organische Farbstoffe, den Lagerstätten

entnommene Farbmittel dagegen natürliche anorganische Pigmente.

Beispiele für natürliche Farbmittel sind Krapplack, Zinnober, Ocker, Umbra, Terra di Siena, Kasseler Braun und Rebschwarz [6].

Farbstoffe und Pigmente im Malerhandwerk

Farbstoffe sind lösliche Farbmittel; sie ergeben mit Wasser oder einem anderen Lösungsmittel eine Färbeflüssigkeit. Pigmente sind unlösliche Farbmittel. Bezug ist das jeweilige Anwendungsmedium, im vorliegenden Fall das Malerprodukt bzw. das Lösungsmittel des Malerproduktes. Farbstoffe färben die oberste Schicht von Holz oder mineralischen Untergründen ein, Pigmente lagern sich nur an. Farbstoffe gehen wieder in Lösung, sobald Kontakt zu Wasser oder Lösungsmittel besteht. Deshalb lassen sich Farbstoffe nicht überstreichen. Mit Pigmenten können deckende und lasierende Anstriche erzeugt werden, mit Farbstoffen dagegen ausschließlich lasierende. Die Struktur des Untergrundes, z. B. die Holzmaserung, bleibt bei Lasuren sichtbar. Bis in die 1950er-Jahre wurden Pigmente zum Teil mit dem irreführenden Begriff „Pigmentfarbstoffe“ bezeichnet [8], ein noch älterer Name ist der Begriff „Körperfarbe“ [6].

Da Maler im Wesentlichen deckende Produkte verarbeiten, benötigen sie in der Regel Pigmente. Farbstoffe haben wegen ihrer fehlenden Deckkraft und insbesondere wegen ihrer Löslichkeit in Wasser oder anderen Lösungsmitteln nur eine untergeordnete Bedeutung im Malerhandwerk. Bei den farbigen deckenden Produkten handelt es sich letztendlich um Zubereitungen, die durch einen bestimmten Anteil von Farbmittel, der sich auch in Flüssigkeit nicht von der Masse löst, gefärbt sind.

Bolt und Golka schreiben zur Verwendung von Azofarbmitteln in Malerprodukten Folgendes: „Anstrichmittel für den Wand- und Fassadenbereich waren auch früher in der Regel mit mineralischen Pigmenten angesetzt. Für die Diskussion eines Risikos, an Harnblasenkarzinom zu erkranken, können diese Bereiche außer Betracht bleiben, weil hier praktisch keine Azofarbmittel eingesetzt wurden“ [9].

Pulverfarben (Trockenfarben)

Als Pulverfarben werden sämtliche pulverförmigen Farbmittel, die ein Maler zur Herstellung eines Malerproduktes verwenden kann, bezeichnet. Der Begriff erteilt keinerlei Information darüber, ob es sich bei einer Pulverfarbe um einen Farbstoff oder um ein Pigment handelt. Auch eine Aussage über die Herkunftsart – anorganisch, organisch oder natürlich – lässt sich nicht treffen. Eine Pulverfarbe kann ein Farbmittel ohne Zusätze sein oder eines, das auf eine Trägersubstanz (Füllstoff) aufgezogen ist. Ein Synonym für Pulverfarben ist das Wort Trockenfarben.

Teerfarben und Anilinfarben

Bisweilen verwenden Maler die Begriffe „Teerfarben“ oder „Anilinfarben“; insbesondere in den 1940er- bis 1960er-Jahren waren diese Bezeichnungen im Sprachgebrauch üblich. Unter „Teerfarben“ und „Anilinfarben“ versteht man die synthetischen organischen Farbmittel. Diese Namensgebung ist historisch

bedingt. Ursprung für die organischen Farbmittel war der Steinkohlenteer, der als – zunächst lästiges – Nebenprodukt bei der Verkokung von Steinkohle anfällt. Aus dem Steinkohlenteer wurden Naphthalin sowie weitere aromatische Verbindungen isoliert und Anilin und eine Vielzahl anderer Verbindungen hergestellt. Für die Synthese von organischen Farbmitteln dienten als Ausgangsverbindungen sowohl Grundstoffe, die aus dem Steinkohlenteer gewonnen wurden, als auch Anilin und andere aromatische Amine, die wie Anilin auf den Steinkohlenteer zurückgeführt werden können. Daher stammen die Bezeichnungen „Teerfarben“ und „Anilinfarben“. Die Begriffe „Azofarbstoff“ und „Azopigment“ sind Malern dagegen fremd.

Bindemittel

Das Bindemittel [6] hat die Aufgabe, das Farbmittel an den Untergrund (Wand, Tür, Heizkörper) zu binden. Als Bindemittel für Malerprodukte werden oder wurden Kalk, Wasserglas (Silikate), Leim, Leinöl bzw. Leinölfirnis, Schellack oder andere Naturharze und insbesondere Kunstharze verwendet. Nach den Bindemitteln haben einige der im Malerhandwerk verwendeten Produkte ihren Namen erhalten, z. B. die Kalkfarben, Leimfarben, Silikatfarben und Ölfarben. Leimfarben sind wasserlöslich und deshalb nur für den Innenbereich einsetzbar.

Lösemittel

Als Lösemittel dienen Terpentin (heute nicht mehr gebräuchlich), Terpentinersatz (Gemische von Kohlenwasserstoffen), Alkohole, Ester, Ketone, Glykole oder Wasser.

Füllstoffe

Füllstoffe sind wichtiger Bestandteil von deckenden Farben und Lacken. Sie tragen u. a. dazu bei, dass mit dem Malerprodukt eine genügend dicke schützende Schicht auf dem Untergrund gebildet werden kann. Ein Füllstoffanteil, der über das erforderliche Maß hinausgeht, führt zu Qualitätseinbußen. Beispiele für Füllstoffe sind Kreide, Dolomit, Feldspat und Schwerspat (alle natürlich) sowie Bariumsulfat und Calciumcarbonat (beide künstlich) [6].

11.4.2 Historische Entwicklung der Produkte im Malerhandwerk

Malerei gibt es geschichtlich betrachtet seit der Steinzeit. Schon damals haben Menschen aus Pigmenten und Bindemitteln „Farben“ angerührt und damit Bilder an Höhlenwände gemalt. Dieses Prinzip der Herstellung von Farben aus pulverförmigen Farbmitteln (Pulverfarben) und Bindemitteln wurde über Jahrtausende beibehalten.

Im Laufe der Zeit haben sich ganze Industriezweige entwickelt, deren Intention es war, die Basiskomponenten Farbmittel, Bindemittel und Lösemittel zu produzieren, aus denen die Maler ihre Materialien nach eigenen Rezepturen anmischen konnten. Andererseits hat die Farbenindustrie bereits kurz vor dem Jahr 1900 begonnen, neben den oben genannten Basiskomponenten auch anwendungsfertige Produkte herzustellen. Diese Materialien enthielten Naturharze und wurden von den Großwerften als

Anstrichmittel für Schiffe und später z. B. als Lacke für die Hamburger Straßenbahn verwendet [10].

In den 1930er-Jahren gab es bereits erste Lacke auf Kunstharzbasis. Gebrauchsfertige Anstrichstoffe für Decken, Wände und Fassaden waren dagegen noch nicht auf dem Markt. Die Maler haben zu dieser Zeit sowie bis Ende der 1950er-Jahre üblicherweise ihre Decken-, Wand- und Fassadenfarben und – trotz der käuflichen Kunstharzlacke – die meisten Lacke und Lasuren für Fenster, Türen und sonstige Holzbauteile im Innen- und Außenbereich nach betriebseigenen Rezepturen aus Pigmentpulver, Bindemitteln, Füllstoffen und Lösemitteln hergestellt.

In den 1960er-Jahren wurden die Kalk- und Leimfarben von den aufgekommenen Dispersionsfarben schnell verdrängt. Manche Malerbetriebe haben jedoch aus Tradition bis Mitte oder Ende der 1960er-Jahre – in seltenen Ausnahmefällen bis Mitte der 1970er-Jahre – Kalkfarben, Leimfarben und Ölfarben selbst hergestellt. Heutzutage hat sich die Technik der Kalk- und Leimfarben im Repertoire von Kirchenmalern und Restaurationsbetrieben erhalten.

11.4.3 Azofarbstoffe und Azopigmente in Malerprodukten

Die Farbenindustrie hat schon um 1900 Azopigmente für Ölfarben und Öllacke, für deckende Spiritus- und Nitrolacke und für Kalk- und Leimfarben sowie Azofarbstoffe für transparente Spiritus- und Nitrolacke und für Holzbeizen produziert. Ob bei der Synthese eines Azofarbmittels ein Azofarbstoff oder ein Azopigment entsteht, hängt von der jeweiligen Diazokomponente und/oder der Kupplungskomponente ab (siehe Abschnitt 3.3). Ferner lassen sich wasserlösliche Azofarbstoffe durch Zugabe von bestimmten wasserlöslichen Metallsalzen in unlösliche Azopigmente überführen. Dieser chemische Prozess wird als Verlackung bezeichnet. Er wird nur von Farbherstellern durchgeführt, nicht von Malerbetrieben.

Beispiele für Azofarbstoffe sind Tartrazin, Ponceau, Orange G, Bismarckbraun und Direkttiefschwarz [11]. Beispiele für Azopigmente sind Hansagelb, Mikrolith Gelb, Litholrot, Permanentbordo, Signalrot und Ectorange L [7; 12].

Azofarbstoffe und Azopigmente besitzen in reiner Form eher dunkle stumpfe Farbtöne und ein geringes Füllvermögen. Um die Materialeigenschaften von Azopigmenten zu verbessern (z. B. Erhöhung des Deckungsvermögens), wurden diese mit einem anorganischen Substrat (Trägermaterial) vermischt. Als Substrat dienten meist weiße, manchmal auch farbige wasserunlösliche Substanzen. Teils finden sich die Substrate in der Natur, teils werden sie auf chemischem Wege erzeugt. Als natürliche Substrate kommen Schwerspat, Gips, Kreide, Kalkspat und Kaolin, als künstliche Substrate z. B. Bariumsulfat, Titandioxid, Zinkweiß, Mennige oder Eisenoxid infrage. Die Vereinigung von Substrat und Azopigment kann auf mechanischem Wege durch Vermischen in einem Mahlwerk („Verkollern“) vollzogen werden. Es lassen sich aber auch Azopigmente, die durch Verlackung von Azofarbstoffen mit löslichen Metallsalzen hergestellt werden, bereits im Zuge des Verlackungsprozesses auf ein Trägermaterial (Substrat) fällen. Substrate übernehmen gleichzeitig die Funktion eines Füllstoffs. Zum Teil wurden die Azopigmente sogar in reiner Form verwendet, ohne Trägermaterial.

Azofarbstoffe werden dagegen nicht mit Substraten vermischt, dies ist anwendungstechnisch nicht sinnvoll. Rein optisch wäre allerdings ein pulverförmiges Azofarbstoff-Substrat-Gemisch von einem mit Substrat vereinigten pulverförmigen Azopigment nicht zu unterscheiden. Würde man entgegen den wissenschaftlich-technischen Erkenntnissen Azofarbstoffe mit Substraten zusammenbringen, so würden geringe Verlackungseffekte auftreten; im Wesentlichen aber würden Azofarbstoff und Substrat im Gemisch nebeneinander vorliegen. Bei versehentlicher Herstellung eines derartigen Azofarbstoff-Substrat-Gemisches und seiner Verarbeitung, in der Annahme es handle sich um ein „deckendes“ Malerprodukt, würde der Azofarbstoff weitgehend in Lösung gehen und die Arbeit des Malers verderben [6].

In den Fachgeschäften für das Malerhandwerk waren Azofarbstoffe, Azopigmente sowie Zubereitungen aus Azopigmenten und Füllstoffen erhältlich.

Die Verlackung von Azofarbstoffen zu Azopigmenten bei gleichzeitiger Fällung auf Substrate sowie das Vermischen der Azopigmente mit Substraten führt naturgemäß zu einer Verringerung der Azopigmentkonzentration. Die dunklen Farbtöne der Azopigmente werden aufgehellt. Dadurch kommt die Leuchtkraft, die in den Azopigmenten steckt, zur Entfaltung. Die so gewonnenen Azopigmentzubereitungen haben ein größeres Deckvermögen als das ursprüngliche Azopigment. Der Azopigmentgehalt in der Zubereitung liegt bei 10 bis 20 %. Die Azopigmentzubereitung wurde früher als Pulverfarbe bzw. als angeteigte Tubenfarbe verkauft oder zu einem anwendungsfertigen Malerprodukt weiterverarbeitet.

Während des Zweiten Weltkriegs und in der Nachkriegszeit herrschte mitunter Mangel an Pigmenten. In solchen Fällen wurde bei der Herstellung der Pigmentzubereitungen – in Funktion eines Streckmittels – mehr Substrat verwendet als zur sättigenden Aufnahme des Pigments erforderlich war. Derartige Farbmittelzubereitungen gab es als preisgünstige Verschnittfarben im Handel [6]. Beim Anmischen eines Anstrichs aus einer Azopigmentzubereitung, dem Bindemittel und dem Lösungsmittel kommt es zwangsläufig nochmals zu einer Verdünnung des Farbmittels.

Eine Spezialanwendung im Malerhandwerk ist das Beizen von Holz. Diese Tätigkeit führen üblicherweise Schreiner und Tischler durch. Gelegentlich haben aber auch Maler Beizarbeiten (nicht mit Abbeizarbeiten zu verwechseln) übernommen. Deren Arbeitsweise war entweder wie unter Kapitel 12 „Schreiner- und Tischlerhandwerk“ beschrieben oder die Maler haben anstelle der käuflichen Beizen selbst eine Art „Beize“ aus den Farbmitteln, die in ihrem Sortiment vorhanden waren, hergestellt. In den handelsüblichen Farbbeizen wurden ursprünglich nur lösliche Farbstoffe – Azofarbstoffe, synthetische organische Farbstoffe anderer Konstitution oder Stoffe aus der Natur – verwendet, seit einiger Zeit gibt es auch Farbbeizen auf Pigmentbasis [13].

Bei der analytischen Untersuchung von 161 historischen Farbbeizen aus den Jahren vor 1970 waren in rund 50 % der Proben keine eingestuft aromatischen Amine, die als Produkt der reduktiven Spaltung von Azofarbstoffen hätten auftreten können, nachweisbar. Detaillierte Informationen zu diesen

Untersuchungen, insbesondere über das Vorkommen aromatischer Amine, die als krebserzeugender Stoff der Kategorien 1 und 2 eingestuft sind, finden sich im Abschnitt „Analysen von historischen Holzbeizen“ des Kapitels 12.

11.4.4 Expositionsmöglichkeiten gegenüber Azofarbstoffen und Azopigmenten

Bei der Betrachtung der Expositionsmöglichkeiten von Malern gegenüber Azofarbstoffen ist grundsätzlich zwischen den Malerarbeiten, die der Maler mit bunten Materialien durchgeführt hat, und den Malerarbeiten mit weißen Farben und Lacken bzw. farblosen Lacken, sog. Klarlacken, zu unterscheiden. Klarlacke enthalten weder Farbstoffe noch Pigmente, weiße Farben und Lacke nur Weißpigmente. Bei der Verarbeitung weißer und farbloser Produkte ist eine Exposition gegenüber Azofarbstoffen oder -pigmenten auszuschließen. Weiße Farben und Lacke haben und hatten normalerweise einen Anteil von mindestens zwei Dritteln an der Gesamtmenge der im Malerhandwerk verwendeten Materialien.

Bei den farbigen Produkten, die ein Maler verwendet hat, ist ferner zwischen Arbeiten im Außenbereich und Arbeiten im Innenbereich zu differenzieren. Azofarbstoffe sind wegen ihrer Löslichkeit und geringen Lichtechtheit für Anwendungen im Außenbereich unbrauchbar. Auch Azopigmente waren für Außenanstriche nicht genügend lichtecht oder kalkecht. Dauerhafte farbige Außenanstriche wurden mit anorganischen Pigmenten vorgenommen [6; 7]. Deshalb kann auch bei Außenarbeiten kein Kontakt zu Azofarbstoffen bestanden haben. Expositionen gegenüber Azofarbstoffen sind folglich nur für Malerarbeiten mit bunten Produkten im Innenbereich in Erwägung zu ziehen.

Arbeiten mit selbst hergestellten bunten Produkten im Innenbereich

Die Pulverfarben, die Maler zur Herstellung von Kalk- und Leimfarben und allen deckenden Lacken für den Innenbereich einsetzten, waren vorwiegend anorganische bzw. mineralische Pigmente, z. B. Chromoxidgrün, Englischrot, Ocker oder Umbra. Organische Pigmente waren früher – im Gegensatz zu heute – selten vertreten. Azofarbstoffe und andere organische Farbstoffe sind, wie bereits dargelegt, aufgrund ihrer Löslichkeit für diese Zwecke ungeeignet.

In den 1930er- und 1940er-Jahren sowie in der Nachkriegszeit konnten aus Mangel an geeigneten Pigmenten auch Azofarbstoffe oder ungenügend verlackte Azofarbstoffe, die nicht wasserecht oder nicht lösungsmittelrecht waren, in den Handel gelangen [6; 7]. Noch in den 1950er-Jahren wurden bisweilen aus Natriumsalzen von Azofarbstoffen, deren Wasserunlöslichkeit gerade ausreichend war, um als Pigmentersatz benutzt zu werden, preisgünstige Pulverfarben hergestellt [8]. Die schlechte Qualität dieser Ware bemerkte der Maler bei der Verarbeitung. Mit Beginn der 1960er-Jahre war dieser Qualitätsmangel behoben. Seitdem hat die Verbreitung der organischen Pigmente in Malerprodukten stetig zugenommen.

Auch bei der Herstellung farbiger Lasuren nach betriebsinterner Rezeptur haben Maler in der Regel entsprechend den Empfehlungen für das Malerhandwerk gehandelt und Pigmente aus

ihrem Sortiment ausgewählt. Einige Pigmente wie Terra di Siena, Krapplack, Chromoxidhydratgrün und Ultramarinblau eignen sich besonders für Lasurarbeiten [6]. Daneben benutzten Maler aber auch Farbstoffe zum Anmischen von Lasuren.

Zur Herstellung von Farbbeizen für Holz verwendeten Maler entweder Pulverbeizen (Farbstoffe) aus dem Handel oder auch für diesen Zweck geeignete Pigmente.

Diese Erkenntnisse über die Vorgehensweise bei der Herstellung von Holzbeizen und Lasuren resultieren aus vielfachen Gesprächen mit Malern.

Als Konsequenz ergibt sich, dass ein Maler bis 1959 beim eigenhändigen Herstellen und Verarbeiten von Malerprodukten gegenüber Azofarbstoffen exponiert gewesen sein kann. Dagegen kann ab 1960 nur noch bei der sehr seltenen Herstellung von Holzbeizen aus Pulverbeizen Kontakt zu Azofarbstoffen vorgelegen haben.

Arbeiten mit industriell hergestellten bunten Produkten im Innenbereich

Die Hersteller der anwendungsfertigen deckenden Malerprodukte bedienten sich sowohl der anorganisch-mineralischen Pigmente als auch der Azopigmente und anderer organischer Pigmente. Es ist anzunehmen, dass die käuflichen Materialien bis Ende der 1950er-Jahre mitunter minderwertige Azopigmente enthielten.

In Transparentlacken und Lasuren aus der industriellen Fertigung konnten ebenfalls bis Ende der 1950er-Jahre Farbstoffe und darunter auch Azofarbstoffe vorhanden sein. Ab 1960 haben industriell produzierte Holzlasuren keine löslichen Farbmittel enthalten.

Auch nach Bolt und Golka „dürfen heute auftretende Erkrankungen in keiner Weise mit den heutigen Expositionsbedingungen und Tätigkeitsprofilen im Malerhandwerk in Verbindung gebracht werden. Es handelt sich um ein Problem alter Expositionen (bis spätestens Ende der 50er Jahre), die mit dem heutigen Berufsbild nicht zu vergleichen sind“ [9].

Bei der Verarbeitung industriell hergestellter Malerprodukte bestand ab 1960 allenfalls noch bei der Bearbeitung von Holz mit anwendungsfertigen flüssigen Farbbeizen eine Expositionsmöglichkeit gegenüber Azofarbstoffen.

11.4.5 Beizarbeiten mit Farbbeizen, Applikationsverfahren und thermisches Entschichten

Beizarbeiten mit Farbbeizen

Objekte, die farbig gebeizt wurden, waren Schränke, Kommoden, Holzvertäfelungen oder auch Treppengeländer im Innenbereich. Die Arbeitsweise ist im Kapitel 12 „Schreiner- und Tischlerhandwerk“ beschrieben. Beizarbeiten gehörten zu den von Malern selten durchgeführten Tätigkeiten.

Arbeiten mit Farben und Lacken

Farben und Lacke mit einem möglichen Bezug zu Azofarbstoffen haben Maler nur vor 1960 hergestellt und verarbeitet. Wie bereits beschrieben, war es während dieses Zeitraums üblich, Malerprodukte aus Bindemitteln, Lösungsmitteln und Pulverfarben nach eigenen Rezepturen selbst anzurühren. Diese Materialien haben die Maler von Hand mit Pinsel oder Bürste aufgetragen. Das Spritzverfahren war damals weniger weit verbreitet als heute und wurde nur für hochwertige Lackierungen angewendet. Exposition gegenüber Farbstäuben konnte beim Abwiegen, Umfüllen, Mischen, Mahlen in Farbmühlen, Schleifen sowie beim Aufkehren von verschütteten Pulverfarben mit dem Besen auftreten. Dermale Exposition war bei vorstehend genannten Tätigkeiten sowie beim Aufbringen der Farben und Lacke mit Pinsel oder Bürste gegeben.

Thermisches Entschichten

Alte organisch gebundene Beschichtungen lassen sich durch thermische Behandlung mit dem Propangasbrenner oder mit dem Heißluftfön entfernen. Bei Temperaturen von 600 °C oder darüber findet Erweichung und teilweise Zersetzung der Beschichtung statt. Die erweichte Beschichtung lässt sich mit dem Spachtel abschaben. Die Flamme des Brenners und die vom Heißluftfön erhitzte Luft oxidieren die organischen Bestandteile der Beschichtung, wie das organische Bindemittel und das organische Farbmittel. Das bedeutet, dass Azopigmente und Azofarbstoffe – sofern vorhanden – oxidativ zerstört werden.

Aromatische Amine neigen leicht zur Zersetzung, insbesondere bei hohen Temperaturen und Anwesenheit von Luftsauerstoff. Deshalb werden unter den Bedingungen, die während des thermischen Entschichtens vorherrschen, unter den Oxidationsprodukten von Azofarbstoffen und Azopigmenten keine aromatischen Amine auftreten. Mit der Entstehung von aromatischen Aminen bei der reduktiven Spaltung der Azobindung auf chemischem Wege oder durch Enzyme sind die Vorgänge beim thermischen Entschichten in keiner Weise zu vergleichen.

11.4.6 Nachweis der Exposition gegenüber Azofarbstoffen und Problem der Rückverfolgbarkeit

Bei der Beurteilung eines Malerarbeitsplatzes im Hinblick auf eine Exposition gegenüber Azofarbstoffen treten häufig Probleme auf. Es ist oft nicht mehr nachvollziehbar, welche Materialien die versicherte Person vor Jahrzehnten verarbeitet hat. Noch schwieriger ist es, eine Aussage darüber zu treffen, welche Farbmittel die verarbeiteten Produkte konkret enthalten haben.

Die chemische Industrie als Hersteller von Azofarbstoffen, Azopigmenten und anderen Farbmitteln hat ihre Produkte in der Regel nicht unter der systematischen chemischen Bezeichnung verkauft, sondern unter einer Handelsmarke oder im günstigen Fall unter der Colour-Index-Bezeichnung. Für diese Handelsmarken wurden Fantasienamen gewählt (z. B. Hansagelb). Da die Fantasienamen so gut wie nie auf die komplette chemische Struktur hinweisen, sondern allenfalls auf einzelne Strukturmerkmale, sind die Ermittlungen kompliziert. Erschwerend kommt hinzu, dass ein und dasselbe Farbmittel, wenn es von verschiedenen Firmen produziert wurde oder von einem

Hersteller in verschiedenen Sortimenten angeboten wurde, mit verschiedenen Namen belegt worden ist. Andererseits hat man Farbmittel unterschiedlicher Herkunft, aber identischen Farbtönen unter gleichem Namen in den Handel gebracht. Sogar mit unterschiedlichen Farbmitteln gleichen Grundtons, aber differierenden Farbnuancen wurde bisweilen so verfahren.

Bestimmte Namensteile, die eine hohe Qualität des Produktes vermitteln sollten, waren und sind auch heute noch bei der Vergabe von Fantasienamen sehr beliebt. Insbesondere Farbtöne mit der vorangestellten Namensergänzung „echt“ wurden derart vielfältig verwendet, dass sich hinter den mit „Echt...“ bezeichneten Farbmitteln sowohl Azofarbstoffe als auch Azopigmente verbergen können.

Außerdem haben die Hersteller den Fantasienamen Buchstabenbezeichnungen beigefügt, die sie vielfach willkürlich wählten. Sie nehmen manchmal Bezug auf die Verwendung oder auf den Farbton, in anderen Fällen auf die chemische Herkunft einer Ausgangsverbindung. Die Buchstaben können z. B. bedeuten [14]:

- B – bläulich, auch für Baumwolle geeignet
- R – rötlich
- RR, auch 2 R, 3 R – stärker rot
- L – leicht löslich, auch lackbildend oder für Leinenfärberei
- O – Grundton, nicht verschnitten

Bisweilen wird auch das gleiche Farbmittel als Zubereitung in verschiedenen Konzentrationen angeboten und dabei mit unterschiedlichen Handelsbezeichnungen versehen, oder es finden sich Mischungen von Farbmitteln im Sortiment eines Herstellers.

Die Abnehmer der Farbmittel sind sogenannte Formulierer, die Farbmittel oder deren Zubereitungen entweder ohne Veränderung direkt unter eigenem Produktnamen bzw. Fantasienamen wie Signalrot weiterverkaufen oder zu einem eigenen Produkt wie Mahagonibeize weiterverarbeiten. Ein Farbenwerk hat beispielsweise mitgeteilt, dass unter „Kalkechtgelb“ eine Verkollerung des Pigments Hansagelb mit Kalkspat zu verstehen ist [15]. Aus den Bezeichnungen der Formulierer ist demnach meist ebenso wenig ersichtlich, welches Farbmittel vorliegt, wie aus den Handelsmarken der Farbenfabriken. Erschwert wird die Sachaufklärung weiter durch die Tatsache, dass die meisten Farbtöne mit Fantasienamen wie „Nussbraun“, „Goldgelb“, „Maigrün“ oder „Enzianblau“ mit unterschiedlichen Farbmitteln – organischer und anorganischer Natur – erzeugt werden können.

Die Fantasienamen sind üblicherweise weder geschützt noch genormt. Es existiert zwar die seit 1927 erarbeitete Farbtabelle des RAL (Reichs-Ausschuss für Lieferbedingungen), die zu Beginn 40 Farbtöne umfasste, jedoch ist im RAL-Farbsystem nur der Farbton selbst genormt, identifizierbar an der individuellen vierstelligen Nummer plus einem Fantasienamen. Mit welchen Farbmitteln dieser Farbton erzeugt wird, ist dem jeweiligen Hersteller überlassen, der nur die Exaktheit des Farbtönen garantieren muss. Außerdem werden im RAL-System grundsätzlich nur Pigmente erfasst und nur Farbtöne in die Sammlung aufgenommen, die von übergeordnetem Interesse sind. Darunter fallen z. B. die Farbtöne für Post, Telekom, Bahn, Polizei, THW etc. [16].

Das Prinzip, einen bestimmten Farbton auf verschiedene Weise zu erzeugen, ist auch im Rahmen der Suche nach Ersatzstoffen für giftige Farbmittel anwendbar. So haben beispielsweise Farbenhersteller in jüngerer Zeit als Ersatzstoff für das giftige anorganische Pigment „Schweinfurter Grün“ (Kupferarsenacetat) ein gleichfarbiges ungiftiges Pigment mit derselben Bezeichnung „Schweinfurter Grün“ auf den Markt gebracht.

Weitere Schwierigkeiten bei der Ermittlung können sich ergeben, weil viele Farbhersteller und Formulierer aus früheren Jahrzehnten nicht mehr existieren.

Überdies richtete sich das Interesse der Maler auf den Farbton und die Materialeigenschaften wie Lichtechtheit und Unlöslichkeit. Maler kennen meist nur den Hersteller des Endproduktes. An genaue Produktbezeichnungen oder Artikelnummern können sich die Anwender in der Regel nicht erinnern, insbesondere wenn die Materialien schon vor Jahrzehnten verarbeitet wurden. Auch kann aus den alltäglichen Malertätigkeiten „Abschleifen alter Anstriche“ und „Herstellung von Malerprodukten nach betriebseigenen Rezepturen“ keine Exposition gegenüber Azofarbstoffen abgeleitet werden. Derartige Arbeiten sind zwar Verdachtshinweise, aber für sich gesehen keine Beweise.

Betrachtet man Expositionen gegenüber Azofarbstoffen, gilt es ferner zu bedenken, dass Azofarbstoffe sowohl auf der Basis krebserzeugender aromatischer Amine als auch auf der Basis nicht krebserzeugender aromatischer Amine synthetisiert wurden. Der Nachweis einer Exposition gegenüber Azofarbstoffen ist nicht automatisch gleichbedeutend mit der Gefährdung, an einem Harnblasenkarzinom zu erkranken. Entscheidend ist, welche aromatischen Amine sich bei der reduktiven Spaltung der Azofarbstoffe bilden können.

11.4.7 Vorgehensweise bei der Ermittlung und Expositionsbeurteilung

Ermittlungen sind so exakt und umfassend wie möglich durchzuführen. Angestrebtes Ziel ist es, in Erfahrung zu bringen, ob mit Azofarbstoffen gearbeitet wurde, ob es sich dabei um Azofarbstoffe auf der Basis kanzerogener aromatischer Amine gehandelt hat und in welchem Umfang mit diesen Azofarbstoffen gearbeitet wurde.

Bei der Ermittlung, Expositionsbeurteilung und Plausibilitätsprüfung sind folgende Punkte unbedingt zu beachten:

- Farbstoffe, sowohl Azofarbstoffe als auch organische Farbstoffe anderer Konstitution, waren im Malerbereich immer „Nischenprodukte“. Pigmente haben und hatten aufgrund ihrer besseren Materialeigenschaften (z. B. Deckkraft, Lichtechtheit, Lösungsmittlechtheit) stets eine eindeutige Vorrangstellung [6].
- Mindestens zwei Drittel aller Malerprodukte enthielten nur Weißpigmente. Für die Verarbeitung von weißen Farben und Lacken kommt eine Exposition gegenüber Azofarbstoffen nicht in Betracht.
- Azofarbstoffe sind wegen ihrer Löslichkeit und geringen Lichtechtheit für Malerprodukte, die im Außenbereich eingesetzt

wurden, nicht geeignet. Auch Azopigmente erreichen meist nicht die Qualitätsanforderungen, die an Produkte für den Außenbereich gestellt werden. Diese Anforderungen erfüllen in der Regel nur anorganische Pigmente. Bei Außenarbeiten lag kein Kontakt zu Azofarbstoffen vor.

Aus diesen Gründen kann ein Maler nur während Malerarbeiten mit bunten Materialien im oder für den Innenbereich gegenüber Azofarbstoffen exponiert gewesen sein.

Falls die Ermittlungen nicht mit zufriedenstellendem Ergebnis abgeschlossen werden können, darf für den Zeitraum bis 1971 anhand der Kenntnisse über Azofarbstoffe im Malerhandwerk die Expositionsbeurteilung, wie nachfolgend dargelegt, vorgenommen werden.

- Bis 1950
Während der Kriegsjahre und während der Nachkriegszeit gilt eine Exposition gegenüber Azofarbstoffen grundsätzlich als gesichert. Erfahrungsgemäß haben sich darunter Azofarbstoffe befunden, die aus krebserzeugenden aromatischen Aminen synthetisiert wurden.
- 1951 bis 1959
Bei der Verarbeitung von Holzbeizen, Lasuren und Transparenzlacken ist ein Kontakt zu Azofarbstoffen anzunehmen. Es ist davon auszugehen, dass darunter Azofarbstoffe vertreten waren, die aus krebserzeugenden aromatischen Aminen aufgebaut waren.

Die Verarbeitung von Malerprodukten für Decken und Wände sowie von deckenden Lacken war in diesem Zeitraum normalerweise nicht mit einer Exposition gegenüber Azofarbstoffen verbunden. Nur wenn eindeutige Beweise vorliegen oder sich begründete außergewöhnliche Verdachtsmomente dafür ergeben, dass anstelle von Pigmenten Farbstoffe verwendet wurden, kann ein Kontakt zu Azofarbstoffen in gewissem Umfang als wahrscheinlich gelten. Ein eindeutiger Beweis liegt z. B. vor, wenn alte Pulverfarben, mit denen der Versicherte gearbeitet hat, verfügbar sind und bei der an diesen Pulverfarben im Labor durchzuführenden reduktiven Azospaltung solche aromatischen Amine analytisch nachgewiesen werden können, die als Verursacher von Harnblasenkarzinomen angesehen werden.

- 1960 bis 1971
Ein Kontakt zu Azofarbstoffen, die aus kanzerogenen aromatischen Aminen hergestellt wurden, kommt nur noch beim für Maler sehr seltenen Einsatz von Holzbeizen in Betracht. Bei den Ermittlungen muss unbedingt stets geklärt werden, ob tatsächlich Tätigkeiten mit Farbbeizen durchgeführt wurden. Davon abzugrenzen sind Arbeiten mit farblosen chemischen Beizen, mit Lasuren und mit Abbeizmitteln.

Im Rahmen von Untersuchungen an 161 historischen Farbbeizen aus den Jahren vor 1970, die zur Spaltung eventuell vorhandener Azofarbstoffe in aromatische Amine mit Reduktionsmitteln behandelt wurden, konnten in ca. 50 % der Beizenproben keine als krebserzeugend der Kategorien 1 oder 2 eingestuft aromatischen Amine nachgewiesen werden. Aromatische Amine, die als krebserzeugender Stoff

der Kategorie 1 eingestuft sind, fanden sich bei den Untersuchungen in 22 % der Beizenproben und nur im Bereich bis maximal 35 ppm. Diese geringen Konzentrationen deuten lediglich auf Verunreinigungen mit aromatischen Aminen der Kategorie 1 hin. Die Untersuchungen liefern keinen Beweis dafür, dass bei der Produktion der 161 historischen Farbbeizen Azofarbstoffe eingesetzt worden wären, bei deren Spaltung in Kategorie 1 eingestufte aromatische Amine freigesetzt werden. Für aromatische Amine der Kategorie 2 der krebserzeugenden Stoffe fanden sich dagegen deutlich höhere Konzentrationen. Nähere Informationen hierzu finden sich im Abschnitt „Analysen von historischen Holzbeizen“ des Kapitels 12.

Insgesamt betrachtet ist deshalb die Wahrscheinlichkeit, dass ein Maler ab 1960 mit einem Azofarbstoff auf der Grundlage von Benzidin oder einem anderen aromatischen Amin mit urothelkanzerogener Wirkung tätig war, als sehr gering einzuschätzen.

- Ab 1972
Exposition gegenüber Azofarbstoffen, aus denen im Körper aromatische Amine freigesetzt werden, die Harnblasenkrebs erzeugen können, ist bei der Verarbeitung von Holzbeizen unwahrscheinlich, aber nicht hundertprozentig auszuschließen. Eine Vermutungswirkung ist ab 1972 keinesfalls anzuwenden. Es darf deshalb nicht generell davon ausgegangen werden, dass beim Einsatz von Holzbeizen Kontakt zu Azofarbstoffen, die unter die TRGS 614 fallen, bestanden hat.

Eine Exposition gegenüber Azofarbstoffen auf der Basis aromatischer Amine mit harnblasenkrebs erzeugendem Potenzial ist nur dann gesichert, wenn im Einzelfall der konkrete Nachweis erbracht wird. Dies trifft beispielsweise zu bei der Verarbeitung einer Farbbeize auf der Basis von Benzidin als Diazokomponente aus den 1960er-Jahren.

Diese Hinweise zur Ermittlung der Exposition gegenüber Azofarbstoffen beruhen auf den Erläuterungen über Azofarbstoffe und das Malerhandwerk in den vorherigen Abschnitten. Sie bieten die Grundlage für eine rein qualitative Beurteilung. Eine Quantifizierung der Azofarbstoffexposition und damit die Berechnung einer Dosis „Aromatische Amine“ sind nicht möglich! Krebserzeugende aromatische Amine als solche wurden den üblichen Malerprodukten ohnehin zu keiner Zeit zugegeben.

11.4.8 Sonstige Tätigkeiten von Malern

Neben den berufstypischen Arbeiten mit Farben, Lacken und Lasuren an Decken, Wänden, Fassaden, Fenstern, Türen etc. von Gebäuden können Maler Carbolineum als Holzschutzmittel verwendet haben (siehe Abschnitt 11.5) sowie in den Bereichen Korrosionsschutz (siehe Abschnitt 11.2), Fahrzeuglackierung (siehe Abschnitt 13.4), Bodenbeschichtung (siehe Abschnitt 11.10 „Säureschutzbau und Beschichtungsarbeiten“) und Fußbodenverlegung tätig gewesen sein. Bei der Fußbodenverlegung werden in seltenen Fällen Epoxidharzklebstoffe verwendet. Krebserzeugende aromatische Amine kommen als Härter in Fußbodenklebstoffen nicht vor.

11.5 Holzschutz

11.5.1 Steinkohlenteeröle als Holzschutzmittel

Die Wirksamkeit von Teerölen als Holzschutzmittel ist schon seit Jahrhunderten bekannt. Seit Mitte des 19. Jahrhunderts wurde die Konservierung von Holz mithilfe von Steinkohlenteerölen in großem Stil betrieben. Besonders geeignet erwiesen sich die Steinkohlenteeröle als Holzschutzmittel für Hölzer mit ständigem Erdkontakt oder ständigem Kontakt zu Wasser. Deshalb hat man Bahnschwellen, Pfähle, Masten, Wasserbauhölzer, Zäune und ähnliche Holzbauteile für den Außenbereich meist mit Steinkohlenteerölen imprägniert. Außerdem dienen Steinkohlenteeröle zur Nachbehandlung bereits eingebaute imprägnierter Hölzer. Im imprägnierten Holz erfährt das eingebrachte Steinkohlenteeröl allmählich eine Veränderung durch Oxidation und Verharzung.

Im Innenbereich waren Teeröle als Holzschutzmittel unnötig und wurden schon wegen des als unangenehm empfundenen Geruchs nicht benutzt.

Teeröle werden bisweilen – insbesondere in anderen Sprachräumen – als Kreosot bezeichnet. Unter diesen Begriff fallen nicht nur Steinkohlenteeröle, sondern auch Teeröle aus anderen organischen Materialien, z. B. Holz.

Die bei der Destillation von Steinkohlen-Rohteer gewonnenen Steinkohlenteeröle (siehe Abschnitt 9.1.3 „Teeraufbereitung, Pech“) kamen nicht direkt in den Handel. Sie wurden zunächst physikalisch und/oder chemisch weiterbehandelt und fanden dann als solche unmittelbar oder als Mischung mit anderen Komponenten als Holzschutzmittel Verwendung.

Unterschieden wird bei den Holzschutzmitteln auf Teerölbasis zwischen:

- Steinkohlenteer-Imprägnieröl (Kurzbezeichnung: Teeröl oder Imprägnieröl),
- Carbolineum (= Karbolineum) und
- Teerölpräparaten.

Bei den **Steinkohlenteer-Imprägnierölen** handelt es sich um reine Steinkohlenteeröle, erhalten nach Weiterbehandlung der bei der Rohteerdestillation gewonnenen Steinkohlenteeröl-Fractionen.

Die Bezeichnung „**Carbolineum**“ geht auf ein im Jahre 1888 patentiertes Holzschutzmittel zurück, das durch partielle Chlorierung von Steinkohlenteer-Imprägnieröl erhalten wurde. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurde dieses Verfahren eingestellt. Bis ca. 1955 war Carbolineum ein höhersiedendes Steinkohlenteer-Imprägnieröl. In den Jahren danach verwendete man den Begriff „Carbolineum“ als Sammelbezeichnung für Teeröle, die für einfache manuelle Tränkverfahren hergestellt wurden. Diese sprachliche Differenzierung diente der Abgrenzung zu den in großtechnischen Verfahren eingesetzten Steinkohlenteer-Imprägnierölen. In seiner Zusammensetzung entsprach

Carbolineum in der Regel dem „Imprägnieröl Z“ (für Zäune) und „Imprägnieröl M“ (für Masten).

Der Verkauf der Steinkohlenteer-Imprägnieröle und Carbolineen erfolgte unter verschiedenen Handelsnamen, wobei häufig das Wort „Carbolineum“ in der Handelsbezeichnung vorkam.

Die Verwendung von Carbolineum war nicht auf den Holzschutz beschränkt. Es gab im Handel ein sog. „Obstbaumkarbolineum“, das zur Bekämpfung von Schädlingen im Obstanbau eingesetzt wurde.

Unter **Teerölpräparaten** versteht man Zubereitungen auf der Basis von Steinkohlenteerölen mit anderen Wirkstoffen, z. B. Lösungsmitteln und Fungiziden.

Umgangssprachlich hat sich der Begriff „Carbolineum“ für alle Holzschutzmittel auf der Grundlage von Steinkohlenteerölen durchgesetzt. Das heißt, auch ein Teerölpräparat wurde mitunter als „Carbolineum“ bezeichnet.

Die Hersteller von Steinkohlenteeröl-Holzschutzmitteln haben für ihre Produkte in erster Linie filtriertes Anthracenöl verwendet, das zwischen 130 und 370 mg/kg 2-Naphthylamin enthält. Neben Anthracenöl konnten die Teeröl-Holzschutzmittel weitere Steinkohlenteeröle enthalten, darunter Fraktionen mit Siedegrenzen unter 230 °C. Nach Informationen der Fa. RÜTGERS Germany GmbH [17] kann als typische Zusammensetzung für ein Carbolineum 50 bis 70 % Anthracenöl mit Rest Waschöl angesehen werden. Die Analysen europäischer „composite samples“ (repräsentative Mischproben) von Anthracenöl und Waschöl hat 2-Naphthylamin-Gehalte von 370 mg/kg (Anthracenöl) und 140 mg/kg (Waschöl) ergeben [18]. Hieraus errechnet sich mit der Annahme von 60 % Anthracenöl und 40 % Waschöl ein Gehalt von ca. 280 mg/kg an 2-Naphthylamin in Carbolineum.

Die Gehalte der anderen krebserzeugenden Amine betragen 16 mg/kg für 4-Aminobiphenyl und 7,8 mg/kg für o-Toluidin im Anthracenöl sowie 1,9 mg/kg für 4-Aminobiphenyl und 28 mg/kg für o-Toluidin im Waschöl.

Analytisch bestimmte Gehalte an 2-Naphthylamin aus der Vergangenheit liegen nicht vor. Zwei Carbolineum-Proben aus verschlossenen Originalgebinden, die aus der Zeit vor Inkrafttreten der Teerölverordnung stammten, wurden 2001 durch das IFA analysiert. Dabei wurden lediglich 17 bzw. 73 mg/kg an 2-Naphthylamin gefunden.

Holzschutzmittel auf der Grundlage von Steinkohlenteerölen haben das Prüfprädiat E (geeignet für Holz im Erdkontakt) erhalten, wenn deren Teerölanteil bei mindestens 80 % lag. Der Teerölanteil von Carbolineum und den Imprägnierölen betrug aber trotzdem meist 100 %. Nur für geringere Ansprüche an die konservierende Wirkung des Holzschutzmittels gab es Produkte mit weniger als 80 % Teeröl auf dem Markt.

Zum 1. Oktober 1991 ist die Teerölverordnung in Kraft getreten. Eine Übergangsfrist gestattete das Inverkehrbringen bis zum 31. Dezember 1991. Ab dem 1. Januar 1992 war das Inverkehrbringen und ab dem 1. April 1992 die Verwendung von Carbolineum untersagt. Heute ist die Anwendung von Teerölen als

Holzschutzmittel (Kreosot) durch die REACH-Verordnung geregelt. Hiernach dürfen destillativ aufbereitete Teeröle mit einem reduzierten Gehalt an Benzo[a]pyren von $< 50 \text{ mg/kg}$ noch für die Kesseldruckimprägnierung von Bahnschwellen, Leitungsmasten sowie Zäunen und Pfählen im landwirtschaftlichen Bereich verwendet werden. Der Gehalt an 2-Naphthylamin liegt bei allen Teerölen unterhalb der Verbotsgrenze von 0,1% für die Herstellung und Verwendung. Eine Abgabe an den privaten Endverbraucher ist verboten [19].

11.5.2 Maler als Anwender von Carbolineum

Die an Maler erteilten Aufträge zur Imprägnierung mit Carbolineum beschränkten sich üblicherweise auf kleine Flächen wie z. B. Zäune oder Pergolen. Die Maler führten die Arbeiten von Hand mit einem Pinsel aus. Die Exposition gegenüber dem in Carbolineum enthaltenen 2-Naphthylamin erfolgte hierbei nur auf dermalem Wege.

Arbeiten mit Carbolineum waren bei Malern wegen des Teerölgeruchs und der mit der Verarbeitung einhergehenden Verschmutzung von Haut und Kleidung nicht sehr beliebt und außerdem an bestimmte Witterungsverhältnisse gebunden. Ferner haben Privatpersonen aus Ersparnisgründen die Streicharbeiten mit Carbolineum nur sehr selten an Malerbetriebe vergeben und das Carbolineum bevorzugt eigenhändig auf Zäune, Balken etc. aufgetragen – zumal für diese Tätigkeit keine besonderen handwerklichen Fertigkeiten beim Verarbeiter erforderlich waren.

Aus den genannten Gründen verbrachten Maler nur einen geringen Prozentanteil ihrer Arbeitszeit mit der Verarbeitung von Carbolineum. In der Regel lag dieser unter 1%. Einzelne Maler hatten beruflich sogar nie Umgang mit Carbolineum. Carbolineum war deshalb kein typisches Malerprodukt.

11.5.3 Carbolineum im Holz- und Bautenschutz

Die Imprägnierung großer Holzflächen übernahmen Betriebe, die sich auf den Bereich Holz- und Bautenschutz spezialisiert hatten. Je nach Umfang der Arbeiten wurde das Teerölprodukt entweder von Hand mit dem Pinsel oder im Spritzverfahren aufgetragen. Die Verarbeitung im Spritzverfahren war mit dermalem und inhalativer Exposition verbunden, beim Streichverfahren bestand nur Hautkontakt. Im Gegensatz zu den Malern, die allenfalls sporadisch Kontakt zu Carbolineum hatten, waren Beschäftigte aus dem Bautenschutzgewerbe in der Regel zu einem erheblichen Anteil ihrer Arbeitszeit gegenüber Steinkohlenteerölen exponiert.

Manche Holzbauteile, wie auch Eisenbahnschwellen, wurden nicht vor Ort, sondern in stationären Anlagen imprägniert und anschließend ihrem Bestimmungszweck übergeben.

11.5.4 Carbolineum im Gleisbau

Holzschwellen wurden unter Druck mit Carbolineum imprägniert. Relativ kurz nach der Imprägnierung wurden sie auf die Baustellen transportiert und eingebaut. Beim Transport und Einbau kam es für die Gleisbauarbeiter zu Hautkontakten mit den häufig noch nicht abgetrockneten Holzschwellen. Diese Arbeiten waren

nicht mit einer inhalativen Exposition verbunden, eine dermale war möglich.

Bei Schweißarbeiten an Schienen, die auf imprägnierten Schwellen verlegt sind, kann es zu einer thermischen Belastung der Schwellen kommen. Zur Ermittlung einer eventuellen inhalativen Belastung des Schweißers durch Steinkohlenteer-Inhaltsstoffe hat das IFA entsprechende Arbeiten nachgestellt und die Exposition gegenüber PAK und aromatischen Aminen gemessen. Bei mehreren Schweißvorgängen konnte in keinem Fall 2-Naphthylamin – bei einer Bestimmungsgrenze von $0,03 \text{ mg/m}^3$ – nachgewiesen werden [20].

11.6 Schornsteinfeger

Schornsteinfeger waren bei der Reinigung von Haus- und Industrieschornsteinen, die von außen (vom Dach oder vom Boden) oder innen (durch Besteigen eines innen liegenden Leitergangs) vorgenommen wurde, sowie beim Auffegen des Rußes von der Sohle mit Schaufel und Feger einer dermalen und inhalativen Belastung durch Schornsteinruß ausgesetzt.

11.6.1 Aromatische Amine im Kaminruß

Über die Konzentrationen von aromatischen Aminen im Schornsteinruß liegen nur für 2-Naphthylamin einige Messergebnisse vor: Im Ruß aus Schornsteinen von Heizungsanlagen (Gas-, Öl-, Koks-, Holz-, Braunkohle- und Steinkohlefeuerungen) konnte 2-Naphthylamin in keiner Probe bei einer Bestimmungsgrenze von 1 mg/kg nachgewiesen werden [21].

11.6.2 Aromatische Amine in der Luft am Arbeitsplatz von Schornsteinfegern

Auch über die Luftbelastung durch aromatische Amine bei Kehrarbeiten sind in der Literatur nur wenige Informationen verfügbar. Luftmessungen beim Kehren von Schornsteinen (Brennstoff war Steinkohle) ergaben bei Kehrzeiten von zwei bis drei Stunden pro Schicht folgende Schichtmittelwerte [22]:

- $< 0,02 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ (Bestimmungsgrenze) für 2-Naphthylamin (ohne Luftgrenzwert),
- $0,215 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ für Anilin (AGW: $8\,000 \text{ } \mu\text{g/m}^3$),
- $0,075 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ für o-Toluidin (ehemaliger TRK-Wert: $500 \text{ } \mu\text{g/m}^3$) und
- $0,180 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ für m-Toluidin (ehemaliger MAK-Wert: $9\,000 \text{ } \mu\text{g/m}^3$).

2-Naphthylamin und o-Toluidin sind als krebserzeugend eingestuft.

11.6.3 Innere Belastung von Schornsteinfegern gegenüber aromatischen Aminen

Untersuchungen der inneren Belastung von elf Schornsteinfegern durch aromatische Amine [23] ergaben folgende Resultate: Bei allen elf Probanden lagen die Urinkonzentrationen von

Anilin, 4-Chloranilin, o-Toluidin, 2,4- und 2,6-Toluylendiamin, Diaminobenzidin sowie 1-Naphthylamin unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenzen.

Für p-Phenylendiamin, 2-Naphthylamin, 3,3'-Dichlorbenzidin und 4,4'-Methylen-(2-chloranilin) wurden Referenzwertüberschreitungen objektiviert. Von diesen vier aromatischen Aminen ist nicht nur 2-Naphthylamin, sondern auch 3,3'-Dichlorbenzidin und 4,4'-Methylen-(2-chloranilin) als krebserzeugend eingestuft. 2-Naphthylamin kommt wegen seiner eindeutig humankanzerogenen Potenz bei der Beurteilung der Belastung besondere Bedeutung zu. Es wurde allerdings nur bei einem von elf Schornsteinfegern nachgewiesen. Bei Probanden, die vergleichbar – oder sogar höher – gegenüber Stein- und Braunkohlerückständen exponiert waren, war kein 2-Naphthylamin im Urin nachweisbar. Da es sich bei diesem Nachweis von 2-Naphthylamin um eine Einzelfallbeobachtung handelt, ist eine generelle Übertragbarkeit dieses Befundes auf die Belastung von Schornsteinfegern gegenüber 2-Naphthylamin nicht gegeben.

3,3'-Dichlorbenzidin, ein krebserzeugendes aromatisches Amin der Kategorie 2, wurde ebenfalls nur bei einem Schornsteinfeger im Urin festgestellt. Lediglich das ebenfalls als krebserzeugend der Kategorie 2 eingestufte 4,4'-Methylen-bis-(2-chloranilin) wurde bei neun von elf Probanden gefunden.

11.7 Kampfmittelbeseitigung und Sanierung von Rüstungsaltslasten

Gut 60 Jahre nach Ende des Zweiten Weltkrieges werden in Deutschland immer noch Kampfmittel entdeckt, und immer noch stehen ehemalige Produktionsstätten für Sprengstoff und Munition, ehemalige Munitionsdepots oder andere mit Kampfmitteln belastete Flächen zur Sanierung an. Die Munition kann nahe an der Erdoberfläche liegen, nur leicht von Erde, Moosen oder geringem Bewuchs überdeckt. Sie ist mehr oder weniger tief verschüttet oder gezielt vergraben worden. Es besteht eine Gefährdung für Leben und Gesundheit von Menschen, insbesondere bei Baumaßnahmen.

11.7.1 Vorgehensweisen bei der Kampfmittelbeseitigung

Für die Beseitigung der Gefahren, die von Kampfmitteln ausgehen, sind die jeweiligen Bundesländer zuständig. Die Vorgehensweise zur Kampfmittelbeseitigung [24] in den Ländern ist unterschiedlich. Die Kampfmittelbeseitigung im erweiterten Sinne ist unterteilt in folgende Bereiche:

- Räumung von Zufallsfunden, z. B. Bomben, die im Zuge von Baumaßnahmen entdeckt werden,
- gezielte Untersuchung und Beräumung von Flächen, die mit Kampfmitteln belastet sind,
- Zerlegen von Gegenständen mit Explosivstoff oder Vernichtung von Explosivstoff oder Gegenständen mit Explosivstoff,

- Sanierung von Rüstungsaltslasten (siehe Abschnitt 11.7.3).

Aus Sicherheitsgründen wurde schon bald nach Kriegsende mit der Untersuchung von Verdachtsflächen sowie insbesondere mit der Suche nach umherliegender Munition begonnen. Die Arbeiten zur Kampfmittelbeseitigung erledigen teils staatliche Dienststellen, teils Privatunternehmen, die der Staat beauftragt.

Die auf dem Gebiet der Kampfmittelräumung tätigen Betriebe nehmen unterschiedliche Aufgaben wahr. Einige beschränken sich auf das Suchen, Bergen und Transportieren auf der Räumstelle, andere von staatlicher Stelle beauftragte Firmen übernehmen auch die gesamte Beseitigung der gefundenen Kampfmittel (Entschärfen etc.).

Räumverfahren

Die Räumung von Kampfmittelverdachtsflächen kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Bei der visuellen Räumung werden die Flächen optisch auf liegende oder halb verschüttete Kampfmittel überprüft. Hierbei wird in der Regel auf Metallsuchgeräte verzichtet. Der visuellen Kampfmittelräumung stehen Räumungen mit Eingriff in den Boden gegenüber. Bei dieser Methode werden die Kampfmittel entweder mit einer Sonde aufgespürt und anschließend zur Identifizierung des Kampfmittels freigelegt (meist von Hand mit Spaten, selten maschinell) oder es wird der gesamte Boden unter Sicherheitsvorkehrungen abgegraben und auf Kampfmittel untersucht. Sofern der Boden es zulässt, werden die Kampfmittel mithilfe von Siebanlagen vom Erdreich separiert. Dabei kann es je nach Erdfeuchte zu einer intensiven Staubeentwicklung kommen. Die Variante des Abgrabens führt man auf Arealen durch, auf denen bekanntermaßen eine hohe Stückzahl kleinerer Munition liegt.

Der Identifizierung der Kampfmittel durch eine verantwortliche fachkundige Person (Sprengmeister, Feuerwerker) kommt hohe Bedeutung zu. In Abhängigkeit von der Art des gefundenen Kampfmittels und den davon ausgehenden Gefährdungen (Explosionsgefahr, Brandgefahr, Vergiftungsgefahr) entscheidet die verantwortliche fachkundige Person über die weiteren zu ergreifenden Maßnahmen. Kampfmittel, die als nicht transportfähig eingestuft werden, werden an Ort und Stelle durch Sprengen oder Verbrennen unschädlich gemacht.

Zerlegen und Vernichten von Kampfmitteln, die Sprengstoffe und Treibladungen enthalten

Einige Betriebe zerlegen und vernichten die Kampfmittel. Patronen werden in Ausglüh- oder Panzeröfen ausgebrannt. Bomben und andere größere Munition werden nach Entfernung des Zünders unter Sicherheit (Abschottung) aufgesägt, die Hälften aufgehängt und der Sprengstoff durch Schläge auf die Metallhülle ausgeklopft. Das Ausklopfen geschieht entweder von Hand mit einem Hammer oder maschinell in einer Anlage. Der anfallende lose Sprengstoff wird in offenen Brandwannen auf einem Brandplatz abgebrannt [25].

In den Anfängen der Kampfmittelräumung wurde bei der Arbeit mit Kampfmitteln, die Sprengstoffe und Treibstoffe enthalten, nur die Explosionsgefahr gesehen. Beim Umgang mit nicht

eingeschlossenem Sprengstoff schien aus damaliger Sicht lediglich Brandgefahr zu bestehen. Die Gefährdungen durch die toxischen Eigenschaften der Sprengstoffe waren früher nicht allgemein bekannt. Schutzmaßnahmen, die das Einatmen von Sprengstoffstaub oder Hautkontakt mit Sprengstoff verhindert hätten, wurden deshalb früher nicht ergriffen. Augenzeugenberichten zufolge hatte sich beim Ausklopfen von Sprengstoff bisweilen so viel Sprengstoffstaub entwickelt und in den Haaren abgelagert, dass diese gelb gefärbt aussahen. In Unkenntnis der Gesundheitsgefahren, die auch von den nicht eingeschlossenen Sprengstoffen ausgehen, haben Beschäftigte den Sprengstoff teilweise mit bloßen Händen angefasst.

Vernichten von Kampfmitteln, die chemische Kampfstoffe enthalten

Kampfmittel, deren Inhalt als chemischer Kampfstoff (z. B. Dichlordiethylsulfid, bezeichnet als Senfgas oder LOST) identifiziert wurde, werden der Beseitigung zugeführt und, falls die Kampfmittel mit Zünder versehen sind, zuvor entschärft. Die Vernichtung chemischer Kampfstoffe geschieht entweder durch Verbrennen oder durch chemische Umwandlung. Gleich nach Kriegsende war offenes Verbrennen üblich. Anfang der 1980er-Jahre hat eine moderne Verbrennungsanlage in Munster ihren Betrieb aufgenommen.

Besonderheiten der Kampfmittel aus der Produktion vor 1945

Sprengstoff wird normalerweise gereinigt, bevor er zur Füllung von Bomben, Granaten etc. verwendet wird. Ungereinigter Sprengstoff verringert die Funktionsfähigkeit, die sichere Handhabung und die Lagerfähigkeit der daraus hergestellten Kampfmittel. Der Reinigungsprozess führt andererseits zu einer Verringerung der Ausbeute, für 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) liegt der Ausbeuteverlust bei 5 %.

Gegen Ende des Zweiten Weltkrieges wurde in Deutschland bei der Produktion von Sprengstoffen aus Zeitgründen und wegen Materialmangels weitgehend auf Reinigung verzichtet. Durch diese verminderte Qualität der Sprengstoffe ist gerade unter den Kampfmitteln aus den letzten Kriegsjahren ein erhöhter Anteil von Blindgängern vertreten. Außerdem sind es insbesondere die Kampfmittelbestände mit Sprengstoffen aus der Produktion der letzten Kriegsjahre, die im Gelände zurückgelassen und in späteren Jahren geborgen wurden und noch werden. Diese Kampfmittel enthalten Explosivstoffvorstufen, Nebenprodukte und Umwandlungsprodukte als Verunreinigungen.

Die Kampfmittel, die heute geräumt werden, haben Jahrzehnte im Boden gelegen. Darunter befinden sich Bombenblindgänger und sogenannte Zerscheller – Bomben, deren Metallhülle beim Auftreffen auf den Boden aufgeplatzt ist und deren Sprengstoff nicht explodiert ist. Ferner hat man gegen Kriegsende Kampfmittel, die Treibladungen und Explosivstoffe enthalten, zusammengetragen und versucht, diese Kampfmittel auf Sprengplätzen durch Sprengen zu vernichten. Bei dieser Maßnahme gelangten stets beträchtliche Mengen an Kampfmitteln nicht zur Explosion und blieben teils beschädigt zurück. Aus den beschädigten Kampfmitteln gelangte bei langjähriger Lagerzeit ein nicht unerheblicher Teil der Sprengstoffe ins Erdreich. Während der Lagerung im Erdreich können an den Sprengstoffen, insbesondere bei

direktem Erdkontakt im Falle beschädigter Metallhüllen, chemische und mikrobiologische Abbau- und Umwandlungsprozesse stattgefunden haben. Unter den Umwandlungsprodukten sind beispielsweise Amino-dinitrotoluole.

Zum Teil haben sich Krusten oder Ausblühungen an den Kampfmitteln gebildet. Derartige Kampfmittel können sich in einem instabilen Zustand befinden.

11.7.2 Inhaltsstoffe der Kampfmittel

Als Sprengstoffe dienen Nitroaromaten wie 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT), Pikrinsäure (2,4,6-Trinitrophenol) und 1,3,5-Trinitrobenzol, Salpetersäureester wie Glycerintrinitrat (Nitroglycerin) und Nitramine wie Cyclotrimethylentrinitramin (Hexogen). Unter den Nitroaromaten gibt es Vertreter, die gleichzeitig aromatische Amine sind, z. B. 2,4,6-Trinitroanilin oder 2,4,6,2',4',6'-Hexanitrodiphenylamin. Auch den Nitraminen kann ein aromatisches Amin zugrunde liegen, wie z. B. N-Methyl-2,4,6,N-tetranitroanilin (Tetryl) [26]. TNT ist und war aufgrund seiner Stoßunempfindlichkeit und der daraus resultierenden Handhabungssicherheit der am meisten eingesetzte Sprengstoff.

In Initialzündern werden Bleiazid und Quecksilberfulminat (Knallquecksilber) verwendet. Nitrate, Chlorate und Perchlorate dienen zur Füllung von Treibladungen, Leucht- und Signalmunition.

Meist enthalten Kampfmittel nicht nur eine Substanz, sondern mehrere Komponenten, darunter auch Stabilisatoren. Als Stabilisator verwendet man beispielsweise Diphenylamin, ein aromatisches Amin, das in Kategorie 3 eingestuft ist, und phenylsubstituierte Harnstoffderivate.

Unter den als Giftgas bezeichneten chemischen Kampfstoffen sind Arsenverbindungen, Phosphorverbindungen, Verbindungen mit Cyanogruppen sowie Brom-, Chlor- und Chlor-Schwefel-Verbindungen vertreten. Brandmunition enthielt weißen Phosphor.

Aromatische Amine, die als krebserzeugende Stoffe der Kategorie 1 oder Kategorie 2 eingestuft sind, wurden zur Füllung von Kampfmitteln, gleich welcher Art, nicht eingesetzt. Da andererseits aus den in Kampfmitteln enthaltenen Nitroaromaten unter bestimmten Bedingungen aromatische Amine entstehen können, besteht die Möglichkeit des Kontakts zu aromatischen Aminen bei der Kampfmittelbeseitigung und bei der Sanierung von Rüstungsaltslasten.

11.7.3 Sanierung von Rüstungsaltslasten

Die Produktionsstätten für Sprengstoffe und chemische Kampfstoffe aus der Zeit vor 1945 wurden meist von den Alliierten nach Kriegsende zerstört. Die Sanierung der Flächen inklusive noch bestehender Gebäude und Gebäudereste erfolgte in der Regel erst wesentlich später. Aufgrund der Kenntnisse über die Art der früheren Nutzung dieser Areale war man in der Lage, vor der Sanierung gezielte Bodenerkundungen und Untersuchungen vorzunehmen.

Im Rahmen der Sanierung von Rüstungsaltslasten ist bei Ausubarbeiten, dem Setzen von Schächten und allen Arbeiten

mit Eingriff in den Boden, beim Ausbau von Reaktionsbehältern, Kesseln, Rohrleitungen, Abwasserkanälen und sonstigen Anlagenteilen mit einem Kontakt zu chemischen Kampfstoffen, Explosivstoffen einschließlich deren Ausgangsverbindungen, Vorstufen, Nebenprodukten, Abbau- und Umwandlungsprodukten zu rechnen.

Bei der Sanierung von Flächen ehemaliger Kampfmittelproduktion wurden aufgrund der für Altlasten geforderten Sicherheitsplanung die toxischen Eigenschaften der chemischen Kampfstoffe, der Nitroaromaten, anderer Sprengstoffe etc. berücksichtigt und man hat entsprechende Arbeitsschutzmaßnahmen getroffen.

Bodenuntersuchungen auf dem Gelände einer ehemaligen Sprengstofffabrik

Bei der Sanierung einer Produktionsstätte für Sprengstoff wurden begleitende analytische Bodenuntersuchungen durchgeführt. Neben dem Sprengstoff 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT), der in 36 % der untersuchten Proben analysiert wurde, fand man häufig die Vorstufen 2,4-Dinitrotoluol (nachgewiesen in ca. 20 % der untersuchten Proben) und 2,6-Dinitrotoluol (nachgewiesen in ca. 10 % der Proben) sowie gelegentlich die Vorstufen o-, m- und p-Nitrotoluol und das Nebenprodukt 3,4-Dinitrotoluol (nachgewiesen in jeweils ca. 1 bis 2 % der untersuchten Proben). Die Dinitrotoluole und o-Nitrotoluol sind als krebserzeugend nach Kategorie 2 eingestuft.

An Umwandlungsprodukten des TNT wurden in etwa einem Viertel aller untersuchten Proben 2-Amino-4,6-dinitrotoluol und 4-Amino-2,6-dinitrotoluol analytisch ermittelt. Diese beiden aromatischen Amino-Nitro-Verbindungen sind nicht als krebserzeugend eingestuft. Dagegen wurde das Umwandlungsprodukt 2,4-Diaminotoluol (Synonyme: 2,4-Toluylendiamin, 4-Methyl-m-phenylendiamin), das als krebserzeugender Stoff der Kategorie 2 eingestuft ist, lediglich in sechs von ca. 14 000 Proben identifiziert [27].

Das bedeutet letztendlich, dass nicht nur bei der Sanierung von Rüstungsaltslasten, sondern auch bei der Beseitigung von Kampfmitteln neben Sprengstoffen, Reizgasen etc. auch nicht umgesetzte Ausgangsverbindungen, Vorstufen für Sprengstoffe, Nebenprodukte oder durch Erdkontakt entstandene Umwandlungs- und Zersetzungsprodukte angetroffen werden können.

11.7.4 Exposition gegenüber krebserzeugenden aromatischen Aminen bei der Kampfmittelbeseitigung und der Sanierung von Rüstungsaltslasten

Aromatische Amine, die als krebserzeugende Stoffe der Kategorie 1 oder Kategorie 2 eingestuft sind, wurden in den Kampfstoff- und Sprengstofffabriken nicht hergestellt und in Munitionsanstalten nicht zur Füllung von Kampfmitteln, gleich welcher Art, eingesetzt.

Aromatische Amine können jedoch durch mikrobiologischen Abbau aromatischer Nitroverbindungen entstehen, wenn die aromatischen Nitroverbindungen als Explosivstoffe oder als Vorstufen für Explosivstoffe längere Zeit Erdkontakt hatten

(Produktionsrückstände der Sprengstoffherstellung, Bombenzerscherer, angesprengte Kampfmittel).

Im Rahmen von Bodenuntersuchungen in einer ehemaligen Sprengstofffabrik wurde in sechs von ca. 14 000 (!) Proben das aromatische Amin 2,4-Diaminotoluol als Abbauprodukt nachgewiesen. 2,4-Diaminotoluol ist als krebserzeugender Stoff der Kategorie 2 ausgewiesen.

Beschäftigte von Kampfmittelzerlegebetrieben, der Kampfmittelräumung und -beseitigung sowie der Sanierung von Rüstungsaltslasten waren nicht gegenüber den als krebserzeugend der Kategorie 1 eingestuften aromatischen Aminen 2-Naphthylamin, 4-Chlor-o-toluidin, 4-Aminobiphenyl, Benzidin und o-Toluidin (nach DFG-Einstufung) exponiert. Eine Exposition gegenüber 2,4-Diaminotoluol, einem aromatischen Amin der Kategorie 2, durch Erdkontakt im Zuge von Rüstungsaltslastsanierungen ist wenig wahrscheinlich, Exposition bei der Bodenerkundung und Kampfmittelräumung sogar extrem unwahrscheinlich.

Innere TNT-Belastung von Beschäftigten in Kampfmittelzerlegebetrieben

Die hämatotoxische und hepatotoxische Wirkung von TNT ist schon lange bekannt. Noch nicht endgültig geklärt ist dessen kanzerogene Potenz. Gelangt TNT in den Körper, so findet Metabolisierung zum aromatischen Amin 4-Amino-2,6-dinitrotoluol statt.

Biomonitoring-Untersuchungen an Personen von Kampfmittelzerlegebetrieben gingen der Frage nach, wie hoch die innere TNT-Belastung bei der Delaborierung von Kampfmitteln vor und nach der Durchführung von technischen Arbeitsschutzmaßnahmen ist und inwieweit diese Belastung zu einem messbaren biochemischen bzw. biologischen Effekt führt [28]. Das Probandenkollektiv bestand aus 13 Beschäftigten zweier Kampfmittelzerlegebetriebe und 13 unbelasteten Vergleichspersonen. Bestimmt hat man die Konzentration von 4-Amino-2,6-dinitrotoluol (Hauptmetabolit des TNT) im Urin als Kurzzeitparameter der inneren Belastung sowie die Konzentration der Hämoglobin-Addukte von 4-Amino-2,6-dinitrotoluol im Blut als Parameter einer inneren Beanspruchung bzw. als Marker eines biochemischen Effektes durch TNT.

Untersucht wurde in drei Zeitblöcken jeweils vor dem Ergreifen von expositions-mindernden Maßnahmen, während und nach entsprechenden technischen Schutzmaßnahmen. Es zeigten sich bei zwölf von 13 Beschäftigten mit TNT-Exposition hohe Konzentrationen (maximaler Wert im zweistelligen mg/l-Bereich) von 4-Amino-2,6-dinitrotoluol, dem Hauptmetaboliten des TNT, im Urin in der ersten Untersuchungsreihe, d. h. vor der Einführung technischer Schutzmaßnahmen. Beim Vergleichskollektiv wurde keine Ausscheidung von 4-Amino-2,6-dinitrotoluol festgestellt. Mit den Schutzmaßnahmen konnte die TNT-Belastung deutlich und kontinuierlich reduziert werden und der Höchstwert lag gegen Ende der Untersuchungskampagne im zweistelligen µg/l-Bereich.

Auch bei den Hämoglobin-Addukt-Konzentrationen im Blut zeigten sich bei acht von 13 Probanden aus der Gruppe der Beschäftigten von Kampfmittelzerlegebetrieben deutliche Effekte.

Dagegen waren aus der Gruppe der unbelasteten Personen, mit Ausnahme eines Probanden, keine Hämoglobinaddukte nachweisbar. Die ergriffenen Arbeitsschutzmaßnahmen brachten die gewünschte Verbesserung der Situation, erkennbar an niedrigeren Hämoglobin-Addukt-Konzentrationen im Blut.

Die Untersuchungen verdeutlichen, dass Beschäftigte aus Kampfmittelzerlegebetrieben, die gegenüber TNT exponiert waren, auch einer hohen inneren TNT-Belastung ausgesetzt waren.

11.8 Parkettleger

Holzfußböden wurden ursprünglich auf den Untergrund bzw. auf Lagerhölzer genagelt. Da die Nageltechnik zeitintensiv war, wurde mit dem Verlegen von Holzböden in Klebmassen eine Alternative gefunden, die eine schnellere Fertigstellung der Arbeiten ermöglichte.

Zunächst standen nur Klebmassen auf der Basis von Steinkohlenteerpech zur Verfügung. Es gab sie entweder gelöst in organischen Lösungsmitteln oder in fester Form als Blöcke im Handel. Die lösungsmittelhaltigen Steinkohlenteerpech-Kleber wurden vom Parkettleger kalt verarbeitet, die Blöcke aus Steinkohlenteerpech dagegen zuerst geschmolzen und dann als Heißklebstoff verwendet.

Mosaikparkett wurde seit Anfang der 1960er-Jahre und Stabparkett seit Ende der 1960er-Jahre nicht mehr mit Steinkohlenteerpech-Kleber verlegt. Als Ersatz dafür gab es Kunstharzklebstoffe auf dem Markt [29].

Beim Verlegen von Holzpflaster in gewerblichen Räumen (z. B. Automobilwerkstätten) war der Einsatz der steinkohlenteerpechhaltigen Heißkleber, Vorstriche und Pappen jedoch bis Ende der 1980er-Jahre Stand der Technik (Heißklebstoff nach DIN 68701, Holzpflaster GE für gewerbliche und industrielle Zwecke, Stand 02/89). Da Mosaikparkett aus dünneren Parkettstäbchen besteht, wurden bei deren Verlegung Ausgleichsschichten verwendet, die mit Teeröl getränkt waren. Auch bei der Parkettverlegung in Nageltechnik hatten die Lagerhölzer in der Regel eine Schicht Teerpappe als Unterlage. Neben den steinkohlenteerpechhaltigen Klebstoffen gab es in seltenen Fällen auch Klebstoffe auf Bitumenbasis. Die lösungsmittelhaltigen Teerpechklebstoffe wurden wie auch die lösungsmittelhaltigen Bitumen- und Kunstharzkleber mit einem Zahnspachtel aufgetragen und die Parkethölzer wurden in die Klebmasse gedrückt. Bei der Kaltverarbeitung der Steinkohlenteerpech-Klebstoffe sowie beim Einbringen von teerpechhaltigen Unterlagsschichten bestand lediglich die Möglichkeit eines Hautkontaktes. Diese Vorgehensweise war typisch für die Verlegung von Parkett in Wohnräumen.

Bei der Heißverarbeitung schmolzen Parkettleger, ähnlich wie Dachdecker, das feste Steinkohlenteerpech in Kesseln, verteilten das flüssige Teerpech auf dem Untergrund und legten die Hölzer in die Klebmasse ein (siehe auch Abschnitt 11.1). Diese Tätigkeiten waren mit einer inhalativen Exposition gegenüber Steinkohlenteerpech-Dämpfen verbunden. Diese Vorgehensweise wurde bei der Verlegung von Holzpflaster im industriellen

Bereich angewandt. Messungen von aromatischen Aminen in der Luft an Arbeitsplätzen von Parkettlegern bei der Verarbeitung von Klebstoffen auf der Basis von Steinkohlenteerpech liegen nicht vor (siehe hierzu auch Abschnitt 9.1.4 „Heißverarbeitung von Teerprodukten“).

Beim Entfernen von Holzfußböden, die mit Klebstoffen auf Steinkohlenteerpech-Basis verlegt worden waren, wurde die innere Belastung gegenüber 2-Naphthylamin untersucht. In Harnproben von Beschäftigten, die Parkettkleber auf der Basis von Steinkohlenteerpech abzufräsen hatten, konnte 2-Naphthylamin nicht nachgewiesen werden. Dagegen fanden sich hohe Gehalte an Hydroxymetaboliten polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe [21].

11.9 Straßenbau

11.9.1 Grundsätzliche Betrachtungen

Im Zusammenhang mit den folgenden Ausführungen wird unter dem Begriff „Straßenbau“ der gesamte Verkehrswegebau verstanden, d. h. auch der Bau von Parkflächen, Gehwegen, Zufahrten, Flugplätzen etc.

Straßen bestehen hauptsächlich aus verschiedenen Gesteinskörnungen, den mineralischen Komponenten. Der Bau von Straßen erfolgt in Schichten. Die Gesamtschichtdicke liegt bei ca. 70 cm. Während die unteren sog. Tragschichten ihre Festigkeit nur durch mechanisches Verdichten erreichen, müssen die Gesteinskörnungen der beiden oberen Schichten, der Bindschicht und der Deckschicht, mit einem Bindemittel zusammengehalten werden, damit sie dem motorisierten Verkehr Stand halten. Der Bindemittelgehalt in Straßenbelägen liegt bei 5 %.

11.9.2 Geschichte des Straßenbaus

Bereits 1729 wurde für Kutschenauffahrten in den Schlössern preußischer Adliger Naturasphalt als Bindemittel verwendet, 1838 wurde der Jungfernstieg in Hamburg mit diesem Material befestigt.

Makadam

Der Bau von Teerstraßen geht auf den schottischen Ingenieur *McAdam* zurück. Die in den frühen Jahren des 19. Jahrhunderts von McAdam ursprünglich ohne Bindemittel gebauten Straßen hatten infolge der zunehmenden Motorisierung nur eine geringe Haltbarkeit. So ging man kurz nach dem Jahr 1900 dazu über, beim Bau von Straßen Teerpech als Bindemittel zu verwenden (teergebundener Makadam) [30]. Diese Technik, bei der Schicht für Schicht von unten nach oben ein immer feiner werdender Schotter und Splitt mit heißflüssigem Bindemittel angesprüht und anschließend verdichtet werden, hat man viele Jahre beibehalten. Sie wurde als Straßenbau in Makadambauweise bekannt. Beim Makadamstraßenbau geschieht demnach die Herstellung des Straßenbaumaterials aus heißflüssigem Bindemittel und den mineralischen Komponenten direkt am Einbauort. Der Heißeinbau von Mischgut, das zuvor in einer Mischanlage hergestellt wurde, löste den Makadamstraßenbau ab.

Straßenbau in Deutschland

Da es in Deutschland große Lagerstätten für Kohle gab, aber vergleichsweise wenig Erdöl vorhanden war und die Aufbereitung der Kohle in größerem Stil betrieben wurde als die des Erdöls, hat man die Straßen von den ersten Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts bis in die Nachkriegszeit – sofern es sich nicht um Betonstraßen (Zement als Bindemittel) handelte – mit Straßenteer als Straßenbaubindemittel errichtet. Die in den 1930er-Jahren gebauten Reichsautobahnen waren jedoch weitgehend aus Beton [31].

11.9.3 Bindemittel im Straßenbau

Zusammensetzung der Straßenteere

Straßenteere sind Mischungen aus Teerpech und Teerölen. Der Teerpechgehalt deutscher Straßenteere schwankte zwischen 59 und 78 %, der Teerölgehalt zwischen 22 und 41 %. Die 22 bis 41 % Teeröl im Straßenteer setzten sich aus 17 bis 30 % Anthracenöl, neben geringeren Anteilen Leichtöl (bis 1 %), Mittelöl (bis zu 15 %) und Schweröl (bis zu 9 %) zusammen [32].

Nach dem Einbau des Straßenteers verdunsten die leichter siedenden Teeröle. Dieser Prozess verläuft über einen längeren Zeitraum und ist aus Sicht des Arbeitsschutzes nicht relevant. Das zurückbleibende Weichpech, das noch höher siedende Teeröle enthält, übernimmt die Funktion als eigentliches Gesteinsbindemittel. Die Verdunstung der leichter siedenden Teeröle, die mit einer starken Viskositätszunahme verbunden ist, wird als Abbinden des Teers bezeichnet. Unerwünscht war dagegen eine weitere Alterung des Teers, verursacht durch langsames Verdunsten des unter 350 °C siedenden Anthracenöls. Mit einer Erhöhung des Anteils an über 350 °C siedendem Anthracenöl hat man alterungsbeständige Straßenteere, sogenannte Wetterteere (WT-Teere) gewonnen. WT-Teere hatten Anthracenölgehalte bis knapp 30 %.

Zusammensetzung der Bitumenteeere

Durch Zusatz von Bitumen haben sich die Materialeigenschaften der Straßenteere weiter verbessern lassen, z. B. die Erhöhung der Abbindegeschwindigkeit. Diese sog. BT-Teere (Bitumenteeere) enthielten üblicherweise 15 % Bitumen. Eine Erhöhung des Bitumengehaltes auf über 15 % war aufgrund der begrenzten Mischbarkeit von Teerpech und Bitumen zunächst nicht möglich. Erst mit der Entdeckung, dass unter Verwendung von Eisenkatalysatoren völlig homogene Gemische von Teer und Bitumen in beliebigen Mengenverhältnissen herstellbar sind, konnten sog. VT-Teere (Verschnittteere) mit guter Haftfestigkeit, hoher Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse, Unempfindlichkeit gegen Temperaturschwankungen sowie guter Alterungsbeständigkeit produziert werden. Der Bitumenanteil der VT-Teere lag bei 35 bis 45 %. BT-Teere und VT-Teere waren frei von Anthracenöl, sie enthielten nur Leicht-, Mittel- und Schweröl.

Kaltteere

Eine Besonderheit unter den Straßenbaubindemitteln stellten die kalt zu verarbeitenden Teere dar. Zu diesen sog. Kaltteeren zählen sowohl Materialien, die zu 85 % aus Straßenteeren und

zu 15 % aus einer leichtflüchtigen technischen Benzolfraction als Lösungsmittel bestanden, als auch Straßenteeremulsionen in Wasser, hergestellt mit kationischen Emulgatoren. Straßenteere, die zur Erzeugung von Kaltteeren verwendet wurden, enthielten in Abweichung von der ansonsten üblichen Zusammensetzung 10 bis 18 % Leichtöl [28; 33].

Haftvermittler

Technologisch verwandt mit den Kaltteeren sind die Haftvermittler. In Analogie zu den Kaltteeren handelt es sich bei ihnen entweder um Bindemittlemulsionen oder um Lösungen von Teer bzw. Bitumen in organischen Lösungsmitteln. Der Unterschied zu den Kaltteeren liegt im geringeren Feststoffanteil der Haftvermittler. Haftvermittler werden in feinen Nebeln auf Untergründe, die mit Mischgut überbaut werden, aufgesprüht. Sie bewirken eine bessere Bindung des Mischguts an den Untergrund.

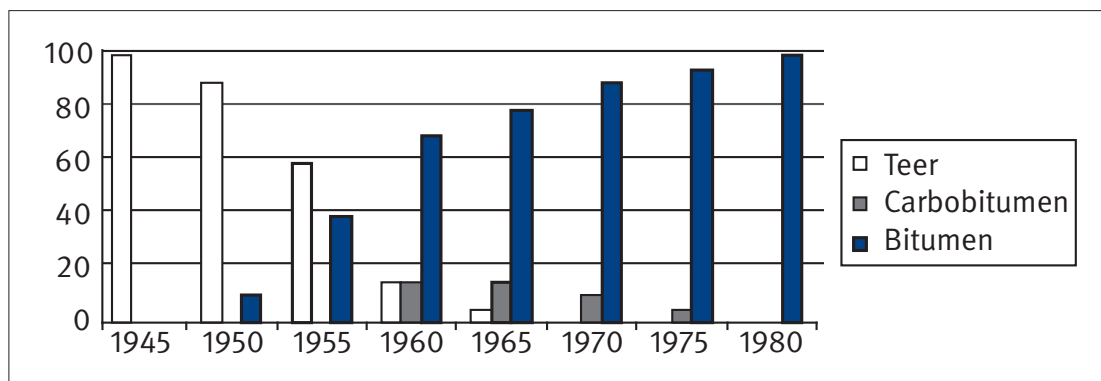
Verdrängung der Straßenteere durch Bitumen

Schon Anfang der 1950er-Jahre hat man damit begonnen, Straßenteere durch Bitumen zu ersetzen (Abbildung 11.1). Straßenteere und Bitumen wurden von da an zunächst parallel verwendet. Die Absatzkurve für Straßenteere verzeichnet für das Jahr 1960 mit 460 000 t ihr Maximum [33]. Diesen 460 000 t Straßenteer steht jedoch die vier- bis fünffache Verbrauchsmenge an Bitumen gegenüber. Zu diesem Zeitpunkt gab es eine große Nachfrage nach Straßenbau-Bindemitteln. Aus den Verbrauchszahlen wird deutlich, dass der hohe Bedarf an Straßenbau-Bindemitteln zunehmend von Bitumen gedeckt wurde und Straßenteere trotz ihres Absatzmaximums bereits 1960 stark zurückgedrängt waren. Entscheidend für die für sich betrachtet dennoch hohe Absatzmenge von Straßenteer war die damalige Einführung des Carbobitumens. Carbobitumen, auch als Verschnittbitumen bezeichnet, besteht zu 75 bis 80 % aus Bitumen und zu 20 bis 25 % aus Straßenteerpech [34].

Der Einsatz von „reinem“ Straßenteerpech als Bindemittel endete praktisch gegen Ende der 1960er-Jahre, der Einsatz von Carbobitumen dauerte zu dieser Zeit noch an [35]. Im Jahr 1974 hatte der Absatz von Straßenteer mit ca. 50 000 t die Tiefstände aus den Jahren 1926 und 1946 erreicht [33]. Mitte bis Ende der 1970er-Jahre spielten Teerpech und Carbobitumen so gut wie keine Rolle, als Bindemittel war fast nur noch Bitumen gefragt. Der Grund für die Verdrängung von Teerpech durch Bitumen war zunächst nicht die Gesundheitsgefährdung, die vom Teerpech ausgeht, sondern dessen technische Nachteile. Straßenbeläge auf Teerpechbasis waren weicher als Asphalt auf Bitumenbasis. Im Sommer kam es viel schneller zu Verformungen von Teerpech-Straßenbelägen als von Belägen auf Bitumenbasis.

Aber nicht nur die mangelnde Qualität des Straßenteers führte zur Ablösung durch Bitumen als Straßenbaubindemittel. Auch der Gesetzgeber stoppte die Verwendung teerpechhaltiger Materialien und ließ nur noch Ausnahmefälle zu. So setzte der Bundesminister für Verkehr mit dem Allgemeinen Rundschreiben Nr. 04/1974 die Technischen Vorschriften für Teerbeton im Heißeinbau (TV bit 4/58) und für Teer- und Asphaltmakadam (TV bit 2/56) für den Bereich der Bundesfernstraßen außer Kraft.

Abbildung 11.1:
Prozentuale Anteile der Straßenbau-Bindemittel: zeitlicher Verlauf



Mit Inkrafttreten der TRGA 551 „Pyrolyseprodukte aus organischem Material“ im September 1984 wurde die Verwendung von Steinkohlenteerpech, Braunkohlenteerpech, Carbobitumen oder sonstigen Substanzen mit einem Benzo[a]pyren-Gehalt von über 50 mg/kg als Bindemittel im Straßenbau sowie der Einsatz von PAK-haltigen Fugenvergussmassen, z. B. im Flughafen- und Straßenbau, untersagt. Vom Verbot ausgenommen hat man die Ausbesserung bestehender treibstoffbeständiger Fugenvergussmassen sowie den Ausbau und die Wiederverwendung von Straßenbelägen unter Beachtung und Anwendung spezieller technischer Maßnahmen. Zu diesem Zeitpunkt wurden in den alten Bundesländern nur noch geringe Mengen Carbobitumen im Straßenbau verwendet.

Mit der Neufassung der „Zusätzlichen Technischen Vertragsbedingungen und Richtlinien für den Bau von Fahrbahndecken aus Asphalt“ (ZTVbit-StB 84, Ausgabe 1990) weist der Bundesminister für Verkehr die Straßenbauverwaltungen der Länder nochmals an, auf den Einsatz pechhaltiger Bindemittel zu verzichten.

Die Klärung der Frage, ob ein Beschäftigter teerpechhaltiges Material im Straßenbau verarbeitet hat, bereitet bisweilen Schwierigkeiten. Diese Probleme resultieren teilweise aus einer sprachlichen Ungenauigkeit, obwohl die Begriffe im Straßenbau an sich eindeutig definiert sind. Die Bezeichnung Asphalt bedeutet, dass Bitumen als Bindemittel verwendet wurde und keine Teerpechanteile vorhanden sind. Bituminöse Bindemittel können dagegen Teerpechanteile enthalten [36]. Erfahrungsgemäß wurde jedoch im allgemeinen Sprachgebrauch häufig nicht zwischen Teerpech und Bitumen differenziert. Selbst Fachleute haben diesen Unterschied nicht konsequent beachtet. Auch heutzutage werden Asphaltbeläge hin und wieder fälschlicherweise als Teer bezeichnet.

Sofern von den erkrankten Personen, vom Betrieb oder von Arbeitskollegen keine oder keine eindeutigen Angaben über das verwendete Bindemittel zu erhalten sind, besteht die Möglichkeit, bei den für die Region zuständigen Bauämtern anhand der Ausschreibung die Art des Bindemittels zu erfragen. Bei den Mischwerken, von denen die Straßenbauunternehmen ihren Asphalt bezogen, kann erfragt werden, wann sie von Teer auf Bitumen als Bindemittel umgestellt haben.

Im Straßenbau haben die Beschäftigten verschiedene Funktionen, wie z. B. als Walzenfahrer, Spritzer (Aufsprühen des Haftvermittlers), Kesselmann (nur bei Makadambauweise),

Einbauer, Schaufelmann, Fertigerfahrer etc. [36]. Beim Aufsprühen von Haftvermittlern können die Sprühnebel inhalativ aufgenommen werden und auf die Haut gelangen. Der zeitliche Umfang dieser sogenannten Vorspritzarbeiten ist jedoch gering.

Die Tätigkeit im Straßenbau war zwangsläufig mit Hautkontakt zu den Straßenbaumaterialien verbunden. Wissenschaftliche Erkenntnisse zur dermalen Exposition liegen bisher nicht vor. Messungen von aromatischen Aminen in der Luft am Arbeitsplatz von Straßenbauarbeitern liegen ebenfalls nicht vor (siehe auch Abschnitt 9.1.4 „Heißverarbeitung von Teerprodukten“).

Gussasphalt

Zur Herstellung von Gussasphalt wurde stets nur Bitumen verwendet. 2-Naphthylamin und andere stickstoffhaltige Aromaten wurden im Bitumen nicht nachgewiesen (siehe Abschnitt 9.3). Eine Exposition gegenüber aromatischen Aminen bei der Verarbeitung von Gussasphalt liegt nicht vor und hat auch in der Vergangenheit nicht vorgelegen.

11.10 Säureschutzbau und Beschichtungsarbeiten

Das vorliegende Kapitel bezieht sich auf Tätigkeiten mit Epoxidharzen und anderen Mehrkomponentenprodukten, die 4,4'-Diaminodiphenylmethan, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Bis(2-hydroxypropyl)-p-toluidin, Diethyltoluylendiamin oder Methyl-bis-(methylthio)-phenylen-1,3-diamin enthalten.

11.10.1 Säureschutzbau

Unter Säureschutzbau versteht man das Überziehen von Oberflächen in Räumen und Behältern mit einer widerstandsfähigen Schicht. Diese Schicht schützt die darunter liegende Bausubstanz oder den Behälter vor aggressiven Stoffen und verhindert gleichzeitig, dass aus den Räumen und Behältern aggressive Stoffe nach außen in die Umgebung gelangen.

Im Säureschutzbau wird hauptsächlich mit styrolhaltigen ungesättigten Polyesterharzen, Methylmethacrylatharzen sowie Furan- und Phenolharzen gearbeitet. Dies sind die typischen Säureschutzbauprodukte. Geringere Bedeutung besitzen

Epoxidharze, die als Härter 4,4'-Diaminodiphenylmethan, ein in Kategorie 2 der krebserzeugenden Stoffe eingestuftes aromatisches Amin, enthalten. Der Aminanteil liegt meist bei 10 bis 20 % [37].

Derzeit werden Epoxidharzsysteme auf der Basis von 4,4'-Diaminodiphenylmethan als Härter lediglich in kleinem Umfang für Reparaturarbeiten im Säureschutzbau eingesetzt. Die Epoxidharze mit dem Härter 4,4'-Diaminodiphenylmethan sind und waren keine typischen Säureschutzbauprodukte. Unter den ungesättigten Polyesterharzen finden sich Vertreter, die N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin oder N,N-Bis(2-hydroxypropyl)-p-toluidin als Beschleuniger enthalten. Der Aminanteil liegt bei 5 bis 10 % [37].

N,N-Dimethyl-p-toluidin und N,N-Bis(2-hydroxypropyl)-p-toluidin können in Methylmethacrylatharzen als Härter fungieren. Diethyltoluylendiamin oder Methyl-bis-(methylthio)-phenylen-1,3-diamin können als Aminkomponente in Polyharnstoff-Polyurethan-Kombinationen vorkommen.

N,N-Dimethylanilin ist als krebserzeugender Stoff (K3) eingestuft. Die aromatischen Amine N,N-Diethylanilin, N,N-Dimethyl-p-toluidin und N,N-Bis(2-hydroxypropyl)-p-toluidin, Diethyltoluylendiamin und Methyl-bis-(methylthio)-phenylen-1,3-diamin sind weder als krebserzeugend noch als krebserzeugend eingestuft.

Die Verarbeitung der Materialien im Säureschutzbau erfolgt offen und großflächig. Sofern nicht wirksame persönliche Schutzmaßnahmen ergriffen werden, besteht die Gefahr intensiven Hautkontakts mit den verarbeiteten Materialien.

11.10.2 Betonsanierung und Beschichtungsarbeiten

Epoxidharze, die als Aminhärter 4,4'-Diaminodiphenylmethan enthalten, werden auch in der Betonsanierung oder für Beschichtungen benutzt. Der Einsatz erfolgt nur in Bereichen mit hohen Anforderungen an die Widerstandsfähigkeit der Oberfläche. Zu diesen Bereichen zählen z. B. Behälter für aggressive Flüssigkeiten, Tanks und Auffangräume nach Wasserhaushaltsgesetz.

Das angemischte Epoxidreaktionsharz wird meist aus einem Mischgefäß auf die zu beschichtende Fläche gegossen und von Hand mit einem Schieber verteilt. Saugende Untergründe wie Beton benötigen in der Regel lösemittelfreie Epoxidharze; glatte Oberflächen, die wenig aufnahmefähig sind, müssen mit lösemittelhaltigen Epoxidharzen beschichtet werden.

N,N-Dimethylanilin findet sich auch in Zweikomponentensystemen für die Betonsanierung und Bodenbeschichtung. Bei den Tätigkeiten Betonsanierung und Beschichtung besteht ebenfalls die Möglichkeit einer dermalen Exposition gegenüber den eingesetzten Materialien. Weitere Informationen zu Produkten mit 4,4'-Diaminodiphenylmethan als Härter finden sich im Abschnitt 11.2 „Korrosionsschutz und Stahlwasserbau“ und Kapitel 19 „4,4'-Diaminodiphenylmethan als Härter und Vernetzer für Epoxidharzformulierungen“.

11.11 Fliesenleger

Fliesen und Bodenplatten für Bereiche, in denen mit aggressiven Flüssigkeiten umgegangen wird, werden mit säurefesten Reaktionsharzklebstoffen verlegt und die Zwischenräume mit säurefesten Fugenmaterialien ausgefüllt. Unter den säurefesten Fugenmassen und säurefesten Klebstoffen befinden sich auch Epoxidharzsysteme. Krebserzeugende aromatische Amine werden und wurden dabei nicht als Epoxidharzhärter verwendet.

11.12 Teer-Altmaterial

Aromatische Amine können von Luftsauerstoff und im Licht leicht oxidiert werden. Die in der Regel farblosen aromatischen Amine verfärben sich durch ihre Oxidationsprodukte gelbbraun bis schwarz. Die Verfärbung von Anilin zum Beispiel setzt schon nach einigen Tagen ein.

Bedeutsam ist die Frage, inwieweit aromatische Amine in teerhaltigen Baustoffen, die vor Jahrzehnten als Abdichtungs- und Isoliermaterial, im Straßenbau etc. verwendet worden sind, im Laufe der Zeit durch den Einfluss von Luftsauerstoff, Licht und Wärme durch Sonneneinstrahlung zerstört wurden. Ferner können die aromatischen Amine mit der Vielzahl der in Teermaterialien enthaltenen Substanzen, wie z. B. Phenol oder anderen Sauerstoffverbindungen, reagiert haben und auf diese Weise abgebaut worden sein.

Materialproben

Die BG BAU hat verschiedene Proben von „Teer-Altmaterial“ (Dachpappe, Korkteermasse, Teerbeschichtungen aus dem Stahlwasserbau, Eisenbahnschwelle) auf 2-Naphthylamin untersuchen lassen. In den „Teer-Altmaterialien“ wurde 2-Naphthylamin entweder nicht nachgewiesen oder der 2-Naphthylamingehalt war so gering, dass keine Quantifizierung möglich war. Die „Teer-Altmaterialien“ wurden auch auf PAK überprüft. Hiernach hat es sich bei den untersuchten Proben eindeutig um teerhaltiges Material gehandelt.

Diese Untersuchungen an „Teer-Altmaterial“ bestätigen die Annahme, dass sich 2-Naphthylamin im Baumaterial im Laufe der Zeit weitgehend zersetzt.

Luftmessungen

Beim Abfräsen alter Teerdecken im Straßenbau konnte 2-Naphthylamin in der Arbeitsplatzluft nicht nachgewiesen werden. Auch hier weisen die Ergebnisse darauf hin, dass sich das ehemals im Teer enthaltene 2-Naphthylamin größtenteils oder völlig zersetzt hat. Somit kann man davon ausgehen, dass beim Abbruch von teerhaltigen Dachbahnen oder beim Abfräsen von alten Teerdecken keine Exposition gegenüber 2-Naphthylamin vorliegt.

Biomonitoring

Parkettleger hatten die Aufgabe, nach dem Entfernen von Holzfußböden den auf dem Estrich haftenden Teerpechkleber abzufräsen. Nach Beendigung der Arbeiten wurde die innere

Belastung der Beschäftigten gegenüber 2-Naphthylamin und Benzo[a]pyren durch Biomonitoring untersucht. 2-Naphthylamin konnte in allen Harnproben nicht nachgewiesen werden. Dagegen fanden sich hohe Gehalte an Hydroxymetaboliten polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Literatur

- [1] *Lichtenstein, N.; Buchwald, K.-E.; Hennig, M.; Bernards, M.; Werner, S.; Hahn, J.-U.; Assenmacher-Maiworm, H.; Seidel, A.; Kreyenschmidt, N.; Brodkorb, F.; Dettbarn, G.; Jacob, J.; Seidel, A.*: Inhaltliche Exposition von Dachdeckern gegenüber 2-Naphthylamin und anderen krebserzeugenden aromatischen Aminen bei der Heißverarbeitung von teerhaltigen Klebmassen. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 71 (2011) Nr. 5, S. 199-207 www.dguv.de/ifa, Webcode m203972
- [2] *Franck, H.-G.; Collin, G.*: Steinkohlenteer – Chemie, Technologie und Verwendung. Springer, Berlin 1968
- [3] Römpps Chemie-Lexikon, Bd. 3: H – L. 8. Aufl. Hrsg.: Otto-Albrecht Neumüller. Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, 1983
- [4] Feuerfestbau. Werkstoffe – Konstruktion – Ausführung. 3. Aufl. Hrsg.: Deutsche Gesellschaft Feuerfest- und Schornsteinbau, Düsseldorf. Vulkan, Essen 2002
- [5] *Routschka, G.; Wuthnow, H. (Hrsg.)*: Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe. Aufbau, Eigenschaften, Prüfung. 4. Aufl. Vulkan, Essen 2007
- [6] *Gatz, K.*: Lehrbuch des Malerhandwerks. Hermann Rinn, München 1948
- [7] Farbstoffe für die Farblack-Industrie und verwandte Gebiete. Hrsg.: I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main 1937
- [8] Pigmente und Pigmentzubereitungen der BASF. Ludwigshafen am Rhein, 1954
- [9] *Bolt, H. M.; Golka, K.*: Zur früheren Exposition von Malern gegenüber Azofarbstoffen. *Arbeitsmed. Sozialmed. Umweltmed.* 28 (1993), S. 417-421
- [10] Mitteilung der Fa. Glasurit
- [11] Das Färben von Holz. Hrsg.: I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main 1931
- [12] Abschlussbericht der Arbeitsgruppe „Azo-Farbstoffe“ des Arbeitskreises Arbeitsmedizin der Arbeitsgemeinschaft der Bau-Berufsgenossenschaften (AKAM), Juni 1990
- [13] Farbstoffe für Holzbeizen. Technische Information der Fa. BASF, Ludwigshafen September 1986
- [14] *Schiemann, G.*: Die Chemie der natürlichen und künstlichen organischen Farbstoffe. Leopold Voss, Leipzig 1936
- [15] Mitteilung der Fa. Farbenwerke Wunsiedel, 3.8.1988
- [16] RAL – Informationsschrift. Hrsg.: Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung, Sankt Augustin 2007
- [17] Persönliche Mitteilung der RÜTGERS Germany GmbH, Castrop-Rauxel, 2012
- [18] Persönliche Mitteilung der Cefic – Coal Chemical Sector Group (CCSG), Brüssel, Belgien 2010
- [19] Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH). Anhang XVII, Nr. 31. ABL. EG (2006) Nr. L 396, S. 1; zul. geänd. ABL. EU (2013) Nr. L 158, S. 1
- [20] *Hahn, J.-U.*: PAK-Belastungen für Schweißer im Gleisbau? *Arbeit und Gesundheit* 59 (2008) Nr. 5, S. s20
- [21] *Blome, H.; Lichtenstein, N.; Kredel, P.; Goergens, U.*: 2-Naphthylamin – Materialproben, Luftkonzentrationen, Biomonitoring. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 59 (1999) Nr. 11/12, S. 445-446
- [22] *Lichtenstein, N.*: Amine an Arbeitsplätzen, Teil II: Aromatische Amine. Kennzahl 120236. In: IFA-Handbuch Sicherheit und Gesundheitsschutz am Arbeitsplatz. 32. Lfg. V/98. 2. Aufl. Hrsg.: Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA). Erich Schmidt, Berlin – Losebl.-Ausg. 2003
- [23] *Letzel, S. et al.*: Biomonitoring bei Schornsteinfegern. Internationales Fachgespräch über Arbeitsmedizin in der Bauwirtschaft, Baden-Baden, 18.-20.3.1996
- [24] DGUV Information 201-027: Handlungsanleitung zur Gefährdungsbeurteilung und Festlegung von Schutzmaßnahmen bei der Kampfmittelräumung (bisher: BGI 833). Ausg. 10/2007. Hrsg.: Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft, Berlin. Carl Heymanns, Köln 2007
- [25] DGUV Regel 113-003: Regeln für Sicherheit und Gesundheitsschutz beim Zerlegen von Gegenständen mit Explosivstoff oder beim Vernichten von Explosivstoff oder Gegenständen mit Explosivstoff (Explosivstoff-Zerlege- oder Vernichteregel) (bisher: BGR 114). Ausg. 1/96. Carl Heymanns, Köln 1996
- [26] *Meyer, R.*: Explosivstoffe. 5. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim, 1979
- [27] Mitteilung aus dem Regierungspräsidium Gießen, Abteilung Staatliches Umweltamt Marburg
- [28] *Hagmann, M.; Weiß, T.; Schaller, K. H.; Angerer, J.*: Belastung und Beanspruchung bei der Entsorgung von Explosivstoffaltlasten – Dosismonitoring und biochemisches Effektmonitoring. *Arbeitsmed. Sozialmed. Umweltmed.* 39 (2004) Nr. 12, S. 612-620

- [29] Sanierung PAK-haltiger Klebstoffe. Handlungsanleitung zum Entfernen PAK-haltiger Klebstoffe für Holzfußböden. Hrsg.: Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft, Berlin 2005.
- [30] *Oberbach, J.*: Teer- und Asphaltstraßenbau. 2. Aufl. Straßenbau, Chemie und Technik, Heidelberg, 1950
- [31] Geschichte des Autobahnbaus aus bayerischer Sicht. Hrsg.: Bayerisches Staatsministerium des Innern. www.stmi.bayern.de/bauen/strassenbau/baukultur/08090
- [32] Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie. 16. Bd. Soja bis Terpentinöl. 3. Aufl. Urban & Schwarzenberg, München 1965
- [33] Wiederverwertung von pechhaltigen Straßenaufbruchmaterialien. BayFORREST-Projekt F 189 der Technischen Universität München. [www.abfallratgeber-bayern.de/ARBA/Abfallinfo.nsf/0/7654BC9CFFCAE1FCC125750700324C51/\\$FILE/projektsteckbrief_f185.pdf?openelement](http://www.abfallratgeber-bayern.de/ARBA/Abfallinfo.nsf/0/7654BC9CFFCAE1FCC125750700324C51/$FILE/projektsteckbrief_f185.pdf?openelement) (15.9.2009)
- [34] *Knecht, U.; Woitowitz, H.-J.*: Krebsgefährdung bei Verwendung von Pechbitumen im Straßenbau (PT-AT). Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin: Forschungsbericht Fb 612. Wirtschaftsverlag NW, Bremerhaven 1990
- [35] *Rühl, R.*: Die Bedeutung der Leitsubstanz B[a]P für die Gefährdungsbeurteilung bei PAK-Exposition. Arbeitsmed. Sozialmed. Umweltmed. 34 (1999) Nr. 2, S. 59-64.
- [36] BaP-Jahre. BK-Report 2/2013. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin 2013
- [37] Auswertung von Sicherheitsdatenblättern durch GISBAU

12 Schreiner- und Tischlerhandwerk

12.1 Einleitung

Ein direkter Umgang mit als krebserzeugend eingestuften aromatischen Aminen lag im Regelfall bei branchenüblichen Schreiner-/Tischlertätigkeiten, wie beispielsweise Arbeiten in der Fenster- und Türenfertigung, Möbelfertigung und im Treppenbau, nicht vor.

Eine Expositionsmöglichkeit gegenüber krebserzeugenden aromatischen Aminen konnte beim Einsatz von Produkten bestehen, die diese Amine in Form von Verunreinigungen enthielten. Weiterhin gab es Inhaltsstoffe, die u. a. in diese Amine zersetzt werden können. In erster Linie waren hier die wässrigen Holzbeizen zu nennen, die u. a. auch Azofarbstoffe enthalten konnten und auf der Basis von krebserzeugenden aromatischen Aminen hergestellt wurden (Exposition gegenüber krebserzeugenden aromatischen Aminen als Verunreinigung des Farbstoffs oder aufgrund einer Freisetzung des Amins durch Spaltung des Farbstoffs). Beim Einsatz von Holzbeizen kommen Arbeiten bei der Fertigung von Möbeln und Innenausbauten (z. B. Verarbeitung wässriger Beizen) und Renovierungs- bzw. Restaurationstätigkeiten wie Abkratzen bzw. Schleifen alter Farbanstriche infrage. Eine weitere Expositionsmöglichkeit bestand bei der Verarbeitung von Steinkohlenteerölen (Carbolineum) oder Imprägnierölen (aufbereitetes Steinkohlenteeröl, z. B. Imprägnieröle für die Bundesbahn oder die Post); in diesen Produkten konnte 2-Naphthylamin in geringen Mengen vorhanden sein. Die Verarbeitung derartiger Produkte erfolgte in den o. g. Gewerken im Regelfall nicht. Nachfolgend werden daher nur die Holzbeizen näher betrachtet.

12.2 Holzbeizen – Inhaltsstoffe und Rezepturen

12.2.1 Allgemeines

Beim „Beizen“ von Holz im ursprünglichen Sinne handelt es sich um das Behandeln des Holzes mit Chemikalien (Metallsalzen), die mit den im Holz vorhandenen oder zugeführten Gerbstoffen unter Farbbildung reagieren. Heute versteht man unter Beizen jede Art der Farbgebung des Holzes, ganz gleich ob durch geeignete Farbstoffe, Pigmente oder Chemikalien bzw. deren Mischungen [1].

Holzbeizen lassen sich z. B. in die folgenden Gruppen einteilen [2 bis 4]:

- chemische Holzbeizen, z. B. Doppelbeizen, Metallsalzbeizen;
- Farbstoffbeizen, z. B. Wasserbeizen, Tauchbeizen, Hartholzbeizen, Antikbeizen, Spiritusbeizen, Ölbeizen, Substratbeizen;

- Kombinationsbeizen, z. B. Räucherbeizen, Mahagonibeizen, Wachsbeizen.

Das Färbprinzip des chemischen Beizens beruht zunächst auf der Zuführung von Gerbstoffen oder gerbstoffähnlichen Substanzen zum Holz, soweit diese nicht bereits im Holz enthalten sind (Vorbeize). Diese reagieren unter Farbgebung mit im zweiten Schritt aufgetragenen Metallsalzlösungen. Metallsalzbeizen ergeben ein positives Beizbild, das heißt, das Beizbild entspricht in der Maserung dem Originalholz.

Farbstoffbeizen bestehen aus synthetischen Farbstoffen und Ergänzungsmitteln, die ein gutes Eindringen und ein gleichmäßiges Aufziehen bewirken. Der Beizvorgang besteht im Wesentlichen im Tränken der Holzfasern mit gelösten Farbstoffen. Die Farbstoffe werden von der Holzfaser adsorbiert, also physikalisch gebunden, und ergeben ein gleichmäßiges oder negatives Beizbild. Häufig wurde den Farbstoffbeizen Ammoniaklösung zugesetzt. Kombinationsbeizen enthalten neben Farbstoffen auch reaktionsfähige Chemikalien.

Im Regelfall wurden bis in die 1970er-Jahre Holzbeizen weitaus überwiegend als Pulverbeizen bezogen und nach Bedarf angesetzt, später wurden Beizen auch als Fertiglösung angeboten. In jüngerer Zeit spielen Pulverbeizen keine wesentliche Rolle mehr. Als Lösemittel kann bei den o. g. Systemen Wasser, Alkohol (in der Regel Ethanol) oder ein organisches Lösemittel (z. B. Ölbeizen mit Terpentinöl) zum Einsatz kommen. Pulverbeizen setzte man meist als wässriges System ein; teilweise waren auch Produkte auf dem Markt, die sowohl wasser- als auch alkohollöslich waren.

Neben Farbstoffen wurden und werden auch Beizen auf der Basis von Farbstoffpigmenten verwendet. Im Folgenden werden aufgrund der potenziellen Bioverfügbarkeit ausschließlich wässrige Systeme und hierin lösliche Farbstoffe betrachtet. Wegen der teilweise sowohl in Wasser als auch in Alkohol löslichen Farbstoffe wird nicht zwischen diesen beiden Beizentypen unterschieden.

12.2.2 Farbstoffe und aromatische Amine in Holzbeizen

Allgemeines

Seit der Mitte des 19. Jahrhunderts wurden für das Färben von Holz zunehmend neben den früher verwendeten natürlichen Farbstoffen (z. B. Pflanzenfarben, Extrakte von färbenden Hölzern) synthetische Farbstoffe eingesetzt. Bei den ersten Farbstoffen handelte es sich um Verbindungen, die auf der Grundlage von Inhaltsstoffen des Steinkohlenteers hergestellt wurden („Teerfarbstoffe“). Sie gehörten zu chemisch unterschiedlichen Farbstoffgruppen, z. B. Azo-, Triphenylmethan-, Chinon-, Keton-, Azin- oder Oxazinfarbstoffe.

Bereits um 1900 werden für die Holzbeizung über 100 synthetische Farbstoffe benannt. Nach derzeitigem Kenntnisstand

wurden immer die verschiedensten Farbstofftypen je nach Verwendungszweck und gewünschtem Farbton parallel zueinander eingesetzt, Azofarbstoffe waren dabei immer vertreten und auch für die Verwendung in Kombinationsbeizen (z. B. Räucherbeizen) geeignet.

Rezepturdaten aus der Literatur

Zahlreiche Literaturstellen enthalten nähere Angaben zu Farbstoffen als Rezepturbestandteil. Ein grundsätzliches Problem bei der genauen Identifizierung der eingesetzten Farbstoffe ist die uneinheitliche Nomenklatur. Einerseits werden für ein und denselben Farbstoff eine Vielzahl von Bezeichnungen verwendet (beispielsweise führt die IARC-Summary 29 (1982) für den Farbstoff Direct Black 38 rund 150 Synonyme auf, in einem anderen Report für Orange G rund 200 Synonyme), andererseits unterscheiden sich unterschiedliche Farbstoffe häufig nur durch eine ergänzende Buchstabenbezeichnung, die nicht immer mit aufgeführt wird. Eine zweifelsfreie Identifizierung ist erst in jüngerer Zeit durch Angabe der CAS- oder Colour-Index-Nummer möglich. Nachfolgend sind beispielhaft einige Rezepturdaten bzw. Farbstoffnennungen unabhängig von der Art des Farbstoffs zusammengestellt:

- **W. Zimmermann**

Es werden insgesamt 19 Farbstoffe genannt, hiervon vier wahrscheinliche Azofarbstoffe (Bismarckbraun, Croceinscharlach, Orange GG, Toluylenbraun B) [5].

- **W. Sonne**

Diese Artikelreihe nennt die nachfolgend aufgeführten Farbstoffe als relevant für die Holzfärbung (Aufzählung aller Farbstofftypen); die Rezepturen beschreiben Farbstoffgehalte der Beizen zwischen 5 und 30 g/l [6].

Saure Farbstoffe:

Alizarincyaningrün, Alkaliechtgrün, Baumwollscharlach, Blaugrün, Brillantgelb, Chinolingelb, Cochenillerot, Croceinscharlach, Direktgelb, Echtbraun, Echtgelb, Echttrot, Erythrin, Grün P. L., Hydrazingelb, Kohlschwarz, Lichtgrün, Metanilgelb, Neptungrün, Nigrosin, Orange, Säuregelb, Säureviolett, Solidblau, Tartrazin, Toluylenrot, Tuchrot, Wollgrün

Basische Farbstoffe:

Chrysoidinkristalle, Echtbraun, Methylenblau, Rheonin, Rhodamin, Rhodulinblau, Türkisblau

- **R. Buchholz**

Es werden 18 Farbstoffe genannt, davon vier wahrscheinliche Azofarbstoffe (Neugelb, Echtgelb G, Indolblau wasserlöslich, Croceinscharlach), weiterhin Azin-, Xanthen-, Pyrazolon-, Nitroso- und natürliche und anorganische Farbstoffe [3].

- **I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft**

Wasserbeizen, gute Lichtechtheit, sauer:

Tartrazin O, Tartrazin XX, Chinolingelb extra, Echtlichtgelb 30, Baumwollbraun GN1, Alphanolbraun B, Azogrenadin S, Naphtholgrün B, Alizarincyaningrün G, Metanilgelb extra, Amidogelb E, Orange II bzw. GG, Cedernbraun GR bzw. G, Havannabraun S, Mahagonibraun R, Nussbaumbraun KD, Neptunbraun RX, Brillantcrocein 9B, Baumwollscharlach, Brillantcarmoisin, Ponceau R bzw. RR, Cyananthrol BGA bzw. RBX, Nigrosin WL, Direkttiefschwarz E, Agalmaschwarz TG, Naphtholblauschwarz [7]

Wasserbeizen, weniger lichtecht, sauer:

Brillantlanafuchsin BB, Säureviolett 4BC bzw. 6BNOO bzw. 4RNOO, Anthrachinonviolett, Viktoriaechtviolett, Wasserblau 1 alt, Neptunblau BCX bzw. RX, Patentblau A, Cyanol FFG, Brillantwollblau FFR, Neptungrün SBX bzw. SGX, Lichtgrün SF

Wasserbeizen, basisch:

Auramin, Rheonin AL, Chrysoidin A bzw. RL, Vesuvin OOOO bzw. BLX, Schokoladenbraun GX bzw. RX, Japanbraun K, Rhodamin B bzw. 6GDN, Astraphloxin FF, Pulverfuchsin A, Safranin T bzw. MN, Methylviolett B bzw. N, Methylviolett R, Methylenblau BGX, Viktoriablau B, Viktoriareinblau BO, Diamantgrün BXX bzw. GX, Kohlschwarz BTX bzw. Z5, Corvolin BT

Spritbeizen:

Chinolingelb A spritlöslich, Auramin, Vesuvin OOOO bzw. BLX, Mahagoni hell bzw. dunkel, Nussbraun spritl., Spritrot G, Spritscharlach G bzw. B, Brillantfeuerrot WL, Rhodamin B bzw. 6GDN, Safranin T bzw. MN bzw. O, Methylviolett B bzw. N bzw. R, Diamantgrün BXX bzw. GX, Viktoriablau B, Viktoriareinblau BO, Spritgrün IV, Spritblau T, Lackschwarz extra bzw. MBG bzw. MT bzw. M, Brillantspritschwarz T, Sudangelb GR, Sudanbraun 3G, Sudanrot 5B bzw. G, Sudangrün BB, Spritechrot B bzw. 3B, Spritechgrün G, diversere Zaponechtfarbstoffe

- **J. Koidl**

Die Zahlenangaben beziehen sich auf Anteilsmengen (Volumenteile) an vorhergehend hergestellten Stammlösungen (Teerfarben: meist 5%ig (50 g/l), Metallsalz-Stammlösungen: meist 10%ig) [8].

Grau:

- 100 Teile Nigrosin W, 10 Teile Säuregrün G, 6 Teile Orange G, 884 Teile Wasser (Dunkelblaugrau)
- 170 Teile Nigrosin B, 10 Teile Echtgelb, 20 Teile Säuregrün G, 884 Teile Wasser (Grünlichgrau)
- 600 Teile Nigrosin B, 24 Teile Echtgelb G, 5 Teile Orange G, 370 Teile Wasser (Mooreichengrau)

Rot:

- 600 Teile Brillantcrocein, 200 Teile Orange G, 200 Teile Säuregrün G (kräftiges Feurigrot)
- 600 Teile Brillantcrocein oder Neucoccin, 200 Teile Säuregrün G, 200 Teile Nigrosin W (Korinthrot)

Gelb/Orange:

- 150 Teile Orange G, 10 Teile Nigrosin B, 4 Teile Brillantkarmosin O, 806 Teile Wasser (Satingelb)
- 600 Teile Orange G, 50 Teile Nigrosin B, 350 Teile Wasser (Orangegelb hell)
- 10 g Orange G in 1 l Wasser (Orange rötlich)

Blau/Grün:

- 100 Teile Nigrosin W, 200 Teile Diamantreinblau, 200 Teile Säureviolett, 500 Teile Wasser (Graublau)
- 800 Teile Säuregrün G, 60 Teile Orange G, 40 Teile Nigrosin W, 100 Teile Wasser (mattes Dunkeloliv)
- 70 Teile Agalmaschwarz TG, 400 Teile gelbes chromsaures Kali, 430 Teile Wasser

Räucherbeizen teilweise auch mit Farbstoff (vorwiegend für Eichenholztöne):

- 50 Teile Brillantschwarz oder Palatinechtschwarz WAGN extra, 400 Teile Kaliumbichromat 5 %, 300 Teile Wasser, 100 Teile Ammoniak
- 100 Teile Metanilgelb oder Metanilgelb extra, 10 Teile Orange oder Orange II, 22 Teile Kaliumchromat 10 %, 610 Teile Wasser, 100 Teile Ammoniak
- 400 Teile Kaliumbichromat 5 %, 100 Teile Mahagonibraun oder Grundierbraun GT, 100 Teile Säuregrün oder Grün PLX, 250 Teile Wasser, 150 Teile Ammoniak
- 200 Teile Alphanolbraun oder Havannabraun G, 400 Teile Nigrosin oder Palatinechtschwarz WAGN extra, 100 Teile Kupfersulfat 10 %, 150 Teile Ammoniak

• **K. Seiffert**

Hier werden die folgenden Farbstoffe als für die Holzfärbung relevante Teerfarbstoffe aufgelistet [9]:

Sauer: Tartrazin, Metanilgelb, Orange GG, Baumwoll-scharlach, Azogrenadin, Alphenolbraun, Neptungrün, Indulin, Cyananthrol, Nigrosin

Basisch: Euchrysin, Chrysoidin, Safranin, Vesuvin, Diamantgrün, Methylenblau, Kohlschwarz

• **E. Stock**

Dieses Rezepttaschenbuch enthält eine Reihe von Rezepturen für das Färben von Holz mit Teerfarbstoffe in allen Farbtönen [10]. Häufig genannt werden z. B. die „Bismarckbraun“-Marken (Mono-, Dis- und Polyazo-Farbstoffe; Basis z. B. 2,4- oder 2,6-Toluylendiamin, m-Phenylendiamin) eingesetzt.

• **H. Wulf**

Auch hier werden unter Teerfarbstoffen ausdrücklich auch Azo-farbstoffe genannt [11]. Die als Vertreter der sauren Azofarbstoffe genannten Zubereitungen mit dem Handelsnamen „Ponceau“ umfassen die Farbstoffe Acid Red 24 und Acid Red 26 (jeweils Basis o-Toluidin bzw. Xylidin) sowie Acid Orange 14 (Anilin).

• **Myslak und Bolt**

In dieser retrospektiven Untersuchung nennen *Myslak* und *Bolt* u. a. die folgenden möglicherweise für die Holzfärbung eingesetzten Azofarbstoffe [12]:

Saure Azo-Farbstoffe (Acid Dyes)

Acid Black 94 C.I. 30336
Diazokomponente Benzidin

Acid Green 45 C.I. 13420
Kupplungskomponente 2-Naphthylamin*

Acid Orange 45 C.I. 22195
Diazokomponente Benzidin

Acid Red 85 C.I. 22245
Diazokomponente Benzidin

Direkt-Azo-Farbstoffe (Direct Dyes)

Direct Black 38 C.I.30235
Diazokomponente Benzidin

Direct Green 1 C.I.30280
Diazokomponente Benzidin

Direct Orange 1 C.I.22370
Diazokomponente Benzidin

Direct Red 1 C.I.22310
Diazokomponente Benzidin

Direct Yellow 1 C.I.22250
Diazokomponente Benzidin

Lösungs-Azo-Farbstoffe (Solvent Dyes)

Solvent Red 5 C.I.11385
Kupplungskomponente 2-Naphthylamin*

* Bei der Azospaltung des Farbstoffs wird kein 2-Naphthylamin freigesetzt

Solvent Orange 8 C.I.12175
Diazokomponente 2-Naphthylamin

Solvent Yellow 5 C.I.11380
Kupplungskomponente 2-Naphthylamin*

* Bei der Azospaltung des Farbstoffs wird kein 2-Naphthylamin freigesetzt

Die drei letztgenannten Farbstoffe wurden nach Angaben der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI) in Produkten für die Holzfärbung mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht eingesetzt.

Aus diesen Beispielen ist die Vielfalt der für die Holzfärbung eingesetzten Farbstoffe bzw. Farbstofftypen ersichtlich. Azofarbstoffe werden in zahlreichen Quellen mit genannt, stellten aber immer auch nur einen Teil der potenziell eingesetzten Farbstoffe dar. Die Beizenhersteller verfügen heute nicht mehr über genaue Rezepturdaten aus der Zeit vor den 1970er-Jahren. Genauere Angaben wie z. B. zu den Einkaufsmengen der einzelnen Beizenhersteller oder generelle Mengenbilanzen der gehandelten Produkte sowie branchenbezogen von Farbmitteln sind nicht mehr verfügbar. Auf der Basis von Rezepturdaten ist daher ein Einsatz von Azofarbstoffen für die Holzfärbung seit Beginn des 20. Jahrhunderts grundsätzlich zu unterstellen, eine Mengenbilanzierung ist nicht möglich.

Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass die verwendeten Azofarbstoffe mit unterschiedlichen Diazokomponenten, d. h. sowohl mit als krebserzeugend eingestuft als auch mit nicht eingestuften Aminen, hergestellt wurden. Eingestufte aromatische Amine konnten auch bei der Herstellung von zahlreichen weiteren Farbstofftypen eine Rolle spielen, z. B. bei Arylmethanfarbstoffen. Je nach Aufreinigung der Farbstoffe ist ein Restgehalt an Amin als Verunreinigung denkbar.

Zusammenfassend ist daher festzustellen:

- Für das Beizen (Färben von Holz) wurden chemische Beizen ohne Farbstoffzusatz, Beizen auf der Basis von natürlichen oder künstlichen Farbstoffen und Kombinationen hiervon eingesetzt.

- Die Farbstoffgehalte der Rezepturen weisen eine sehr hohe Bandbreite zwischen einigen Prozent und ca. zwei Drittel der Gesamtrezeptur auf.
- Es wurden die chemisch unterschiedlichsten Farbstoffsysteme, z. B. Azo-, Triphenylmethan-, Chinon-, Keton-, Azin- oder Oxazinfarbstoffe, teilweise als Metallkomplexfarbstoffe, parallel zueinander für die Beizenherstellung verwendet.
- Ein Teil der in der Literatur aufgeführten Azofarbstoffe wurde mit K1-/K2-eingestuften Aminen hergestellt (Möglichkeit der Freisetzung der Amine durch Spaltung bzw. möglicher Gehalt der Amine im Farbstoff als Verunreinigung).

Analysen von historischen Holzbeizen

Um nähere Informationen zu tatsächlich eingesetzten Pulverbeizen zu erhalten, führten das damalige BGIA und die Holz-Berufsgenossenschaft 2006/2007 ein Forschungsprojekt zur Untersuchung von historischen Pulverbeizen auf enthaltene Azofarbstoffe bzw. auf freisetzbare aromatische Amine durch [13]. Hierbei wurden Originalpulverbeizen verschiedener Hersteller analysiert, die von Schreibern/Tischlern, Restauratoren und der Fakultät „Erhaltung von Kulturgut“ an der Hochschule für angewandte Wissenschaft und Kunst in Hildesheim (HAWK) stammen. Die Proben der HAWK aus einem früheren Forschungsprojekt stammen ebenfalls aus Schreinereien/Tischlereien. Es handelte sich überwiegend um Originalgebinde. Eine genaue Datierung der Proben war bis auf wenige Ausnahmen, bei denen zumindest Einkaufsdaten vorlagen, nicht möglich. Aufgrund der bei den Probenahmen erhaltenen Angaben sowie der Verpackungen (Abbildung 12.1) etc. ist im Regelfall ein Herstellungsdatum in den 1950er-/1960er-Jahren anzunehmen. Die Analytik erfolgte durch das IFA. Die Proben wurden in Anlehnung an Analysenverfahren untersucht, die bei der Prüfung von Bedarfsgegenständen eingesetzt werden.

- DIN EN 14362-1 und -2 „Textilien – Verfahren für die Bestimmung bestimmter aromatischer Amine aus Azofarbstoffen“ [14],
- DIN EN ISO 17234 „Leder – Chemische Prüfungen – Bestimmung bestimmter Azofarbstoffe in gefärbten Ledern“ (Norm-Entwurf 3/2008) [15].

Abbildung 12.1:
Originalverpackungen historischer Holzbeizen



Das zur Analyse der Holzbeizen eingesetzte Verfahren ist im Vergleich zu diesen Normen leicht modifiziert und basiert ebenfalls auf der reduktiven Spaltung der enthaltenen Azofarbstoffe; die Amine werden mit N-Methyl-bis(heptafluorbutyramid) derivatisiert und gaschromatographisch mit massenselektiver Detektion qualitativ und quantitativ bestimmt. Die Identifizierung der Amine erfolgt über die Massenspektren und Retentionszeiten der Amide; die Quantifizierung wird mit charakteristischen Massen unter Verwendung von internen Standards durchgeführt. Die Bestimmungsgrenzen liegen in der Größenordnung von 1 bis 5 mg/kg (ppm).

Insgesamt wurden 161 Beizenproben (127 Proben von zwei großen Herstellern sowie 34 Proben von weiteren 12 Herstellern) analysiert. In 84 Proben konnten keine K1- oder K2-eingestuften Amine nachgewiesen werden.

Im Folgenden sind die Analysenergebnisse differenziert nach den K1-Aminen Benzidin, 2-Naphthylamin, 4-Chlor-o-toluidin und 4-Aminobiphenyl sowie K2-Aminen zusammengestellt.

K1-Amine

In 35 Proben (22 %) wurden K1-Amine, allerdings in sehr niedrigen Konzentrationen bis maximal 35 ppm, nachgewiesen. Überwiegend wurde in den Holzbeizen jeweils nur ein K1-Amin gefunden, in fünf Proben zwei Amine. In mehr als der Hälfte der Proben mit Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze

handelte es sich um 4-Aminodiphenyl, gefolgt von Benzidin in rund einem Drittel der Proben und 4-Chlor-o-toluidin und 2-Naphthylamin in drei bzw. zwei Proben.

Abbildung 12.2 zeigt die Analysenergebnisse für die Proben mit Aminkonzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze.

K2-Amine

In 73 Proben (ca. 45 %) wurden K2-Amine nachgewiesen. Hierbei handelt es sich um 4-Aminoazobenzol, o-Toluidin, 2-Methoxyanilin, 3,3'-Dimethoxybenzidin, 2-Methoxy-5-methylanilin, 4-Chloranilin und 4-Methyl-m-phenyldiamin (Abbildung 12.3).

Die Konzentrationen an K2-Aminen lagen (ohne Berücksichtigung von Aminoazobenzol, siehe unten) mit Ausnahme von insgesamt fünf Proben unter 500 ppm. Zwei Proben wiesen sehr hohe Gehalte auf:

- o-Toluidin: eine Probe mit 52 000 ppm
- 3,3'-Dimethoxybenzidin: eine Probe mit 72 000 ppm

Aminoazobenzol wurde in 36 Proben nachgewiesen, die Konzentrationen lagen in elf Proben oberhalb von 500 ppm (bis 2 800 ppm). Aminoazobenzol kann unter den Analysenbedingungen in die nicht eingestuften aromatischen Amine Anilin und Phenyldiamin weiter gespalten werden:

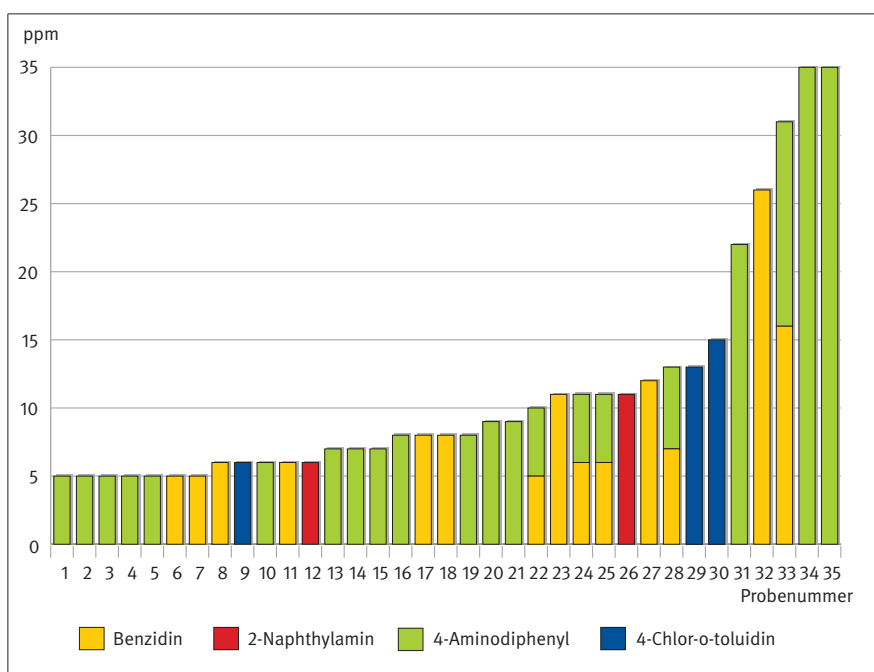
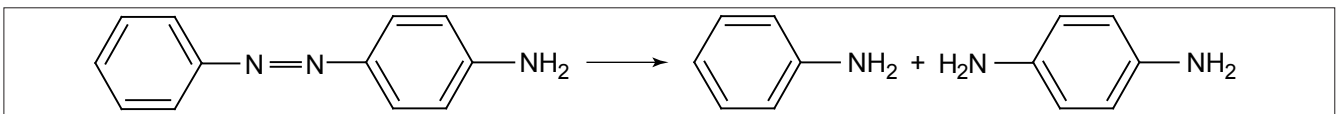


Abbildung 12.2: K1-Amine und deren Konzentrationen für alle Proben mit Aminkonzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze

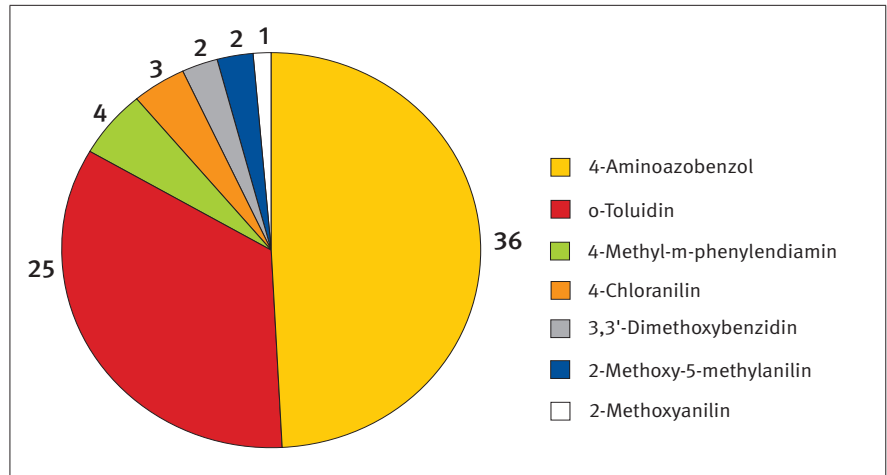


Abbildung 12.3:
Verteilung der nachgewiesenen K2-Amine
(Anzahl der Proben)

Zum Anteil des Aminoazobenzols, das damit dem Nachweis (teilweise) entzogen wird, ist keine Aussage möglich. Die Konzentrationen sind Minimalkonzentrationen und können erheblich höher liegen.

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

In rund der Hälfte der Proben waren keine K1- oder K2-Amine nachweisbar. K1-Amine wurden in 22 % der Proben nachgewiesen, die Konzentrationen lagen bei maximal 35 ppm als Summenkonzentration. Bei Konzentrationen in dieser Größenordnung ist auszuschließen, dass die Beizen auf der Basis von K1-Aminen hergestellte Azofarbstoffe enthielten. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass es sich um Verunreinigungen z. B. der Farbstoffe handelt.

Insgesamt sieben K2-Amine waren in knapp der Hälfte der Proben nachweisbar. Zwei Proben wiesen Konzentrationen von 52 000 bzw. 72 000 ppm auf. Dies lässt darauf schließen, dass hier auf der Basis dieser Amine hergestellte Azofarbstoffe mit einem Gehalt im zweistelligen Prozentbereich in der Beize vorlagen.

Das mit Abstand am häufigsten nachgewiesene K2-Amin ist 4-Aminoazobenzol, die Konzentrationen lagen in rund 7 % der Proben im Bereich zwischen 500 und 2 500 ppm. Eine Quantifizierung ist wegen der möglichen weiteren Reduktion von 4-Aminoazobenzol unter den Analysenbedingungen nicht möglich. Die Ergebnisse belegen jedoch, dass Azofarbstoffe auf der Basis dieses Amins bei den untersuchten Pulverbeizen zum Einsatz kamen.

12.3 Praktische Durchführung von Holzbeizungen

Beizarbeiten mit wässrigen Einkomponentenbeizen lassen sich in die Arbeitsschritte Holzvorbereitung, Beizenansatz, Beizauftrag und Nacharbeiten aufteilen:

- Holzvorbereitung
 - mehrere Tage in warmem Raum lagern

- ggf. Entharzung: Abwaschen mit Entharzer oder mit einer Sodalösung (50 g Pulversoda = kalzinierte Soda in 1 l Wasser), Nachwaschen mit warmem Wasser
- gründliches Anfeuchten (z. B. mit einem nassen Schwamm)
- ggf. vorschleifen
- Holz trocknen lassen, gründlich leicht abschleifen

- Beizenansatz/Herstellung der Beizlösungen

Bis in die 1970er-Jahre wurden häufig Pulverbeizen eingesetzt, die vor Gebrauch erst gelöst werden mussten, später waren vermehrt fertig bezogene Produkte (Beizlösungen) üblich.

- Arbeitsvorgänge
 - Wasser abkochen
 - Abwiegen der benötigten Menge Pulverbeize (Pulverbeizen wurden früher meist in Einzelgebinden mit Mengen zwischen ca. 50 g und mehreren kg bezogen. Weiterhin waren Pulverbeizen in Portionstütchen für 250 bis 1 000 ml Beizlösung üblich; typische Rezepturen liegen in einem Bereich von ca. 10 bis 50 g Pulver pro Liter Lösung)
 - Auflösen der Beizpulver meist in heißem Wasser
 - häufig Zugabe von Salmiak

- Beizauftrag

- Beizauftrag mit Pinsel, Schwamm oder Lappen
- möglichst nass beizen (Beizpinsel „gehörig gesättigt“), so viel auftragen, wie das Holz überhaupt aufnehmen kann
- nach dem Auftragen der Beizlösung mit einem mit der Beizlösung getränkten und dann gut ausgedrückten Lappen oder Schwamm gleichmäßig nachwischen (gleichmäßige Verteilung, Überschuss entfernen)

- bei sehr großen gut saugfähigen Flächen musste zu zweit gearbeitet werden (auftragen bzw. vertreiben), um eine gleichmäßige Oberfläche zu erhalten
- in seltenen Ausnahmen Spritzauftrag oder Tauchen möglich
- Nacharbeiten

Gebeizte Oberflächen müssen wegen der meist relativ geringen Eindringtiefe sehr vorsichtig weiterbehandelt werden, um gleichmäßige Oberflächen zu gewährleisten.

 - Nach„schleifen“ (glätten) der gebeizten Oberfläche, z. B. mit Rosshaar (nur bei feinporigen Hölzern) oder mit speziellen Beizbürsten (Bürste mit eingearbeiteten Lederlamellen)
 - weitere Oberflächenbehandlung (z. B. Überlackieren, Wachsen)

man in Einzelfällen in wesentlich höheren Konzentrationen (entsprechend einem Gehalt an Azofarbstoffen im zweistelligen Prozentbereich).

- Zeitraum ab Anfang der 1970er-Jahre

Von diesem Zeitpunkt an haben deutsche Farbenhersteller keine Azofarbstoffe auf der Basis K1-eingestufte krebserzeugender aromatischer Amine (z. B. Benzidin) mehr hergestellt bzw. vertrieben (neue Bundesländer: wahrscheinlich ab Mitte der 1970er-Jahre). Azofarbstoffe auf der Basis K2-eingestufte Amine wurden noch über einen längeren Zeitraum hergestellt bzw. vertrieben.

12.4.3 Art der Exposition

Grundsätzlich sind beim Umgang mit Pulverbeizen eine inhalative und eine dermale Exposition denkbar.

Inhalative Exposition

Eine relevante inhalative Exposition kann beim Ansetzen der Beizlösung aus der Pulverbeize sowie bei Nacharbeiten vorliegen. Aufgrund der kurzen Dauer des Vorgangs (Portionieren bzw. Abwiegen der Pulverbeize und Einrühren in das Lösemittel, im Regelfall Wasser) ist nur von einer sehr geringen inhalativen Exposition bei diesem Vorgang auszugehen. Bei Nacharbeiten sind aufgrund der Eigenschaften der gebeizten Oberflächen (siehe Abschnitt 12.3) Schleifarbeiten bzw. vergleichbare Arbeiten mit ebenfalls hoher Staubentwicklung nicht erforderlich bzw. möglich. Bei den unter Abschnitt 12.3 beschriebenen Nacharbeiten ist daher nur von einer geringen inhalativen Exposition auszugehen. Bei der Aufarbeitung von behandelten Möbeln, beispielsweise bei Restaurationsarbeiten, ist hingegen beim Abschleifen von Möbelteilen von einer Exposition gegenüber möglicherweise belasteten Stäuben auszugehen.

12.4 Expositionsbeschreibung

Für eine Beschreibung der möglichen Exposition gegenüber krebserzeugenden aromatischen Aminen bei Arbeiten im Schreiner-/Tischlerhandwerk sind insbesondere Art, Umfang und Zeitraum der Arbeiten sowie die gehandhabten Produkte von Bedeutung. Nachfolgend sind hierfür relevante Aspekte zusammengestellt.

12.4.1 Umfang der Arbeiten

Der Umfang der Arbeiten mit Holzbeizen ist bei handwerklicher und industrieller Anwendung unterschiedlich. Während in der Industrie u. U. Spezialisten in einem hohen Anteil der Arbeitszeit Umgang mit derartigen Produkten hatten, wurden im Handwerk im Regelfall Arbeiten mit Holzbeizen sporadisch und dann zeitlich begrenzt ausgeführt. Im Regelfall war der Anteil an Beizarbeiten im Handwerk eher gering. Bei der handwerklichen Fertigung ist auf der Basis von Befragungen im Rahmen von BK-Ermittlungen von einem Anteil an allen Oberflächenarbeiten insgesamt von ca. 10 bis 20 % der Gesamttätigkeit auszugehen, wenn ein Mitarbeiter Aufträge komplett ausführte. Im Regelfall war der Anteil an Beizarbeiten noch deutlich geringer.

12.4.2 Zeitraum der Arbeiten

Auf der Basis der oben genannten Rezepturdaten und der Ausführungen im Abschnitt 3.6 „Vermarktung krebserzeugender Azofarbstoffe“ sind die folgenden Zeiträume zu unterscheiden:

- Zeitraum bis Anfang der 1970er-Jahre

Für diesen Zeitraum ergaben die Literaturrecherchen eine Reihe von Azofarbstoffen, die zur Färbung von Holz genannt wurde. Deren Herstellung erfolgte u.a. auch mittels Diazokomponenten, die als krebserzeugend eingestufte aromatische Amine enthielten. Die analytischen Untersuchungen von historischen Beizen ergaben Gehalte an K1-eingestufte Aminen bis zu 35 ppm; diese Gehalte deuten nicht auf Azofarbstoffe auf K1-Amin-Basis, sondern auf Verunreinigungen von Farbstoffen durch diese Amine hin. K2-eingestufte Amine fand

Dermale Exposition

Eine dermale Exposition ist grundsätzlich bei folgenden Arbeitsgängen möglich:

- Abwiegen der Pulverbeize,
- Auftrag, insbesondere Ballenauftrag,
- Nacharbeiten, z. B. bei noch restfeuchten Oberflächen.

In den Verarbeitungshinweisen der Hersteller finden sich bereits frühzeitig Hinweise zur Benutzung von Persönlicher Schutzausrüstung bei Beizarbeiten (z. B. Arti, Die gelbe Beizbroschüre, Ausgabe 1951, S. 54: „Zweckmäßig legt man beim Beizen Gummihandschuhe an, die ein Beschmutzen der Hände unmöglich machen“, Hesse & Co., Gebrauchsanweisungen für die Lignalfabrikate, 1961, S. 7: „Bei Beizarbeiten Gummihandschuhe tragen“).

Aufgrund der auch die Haut stark färbenden Holzbeizen und der schwierigen Hautreinigung (z. B. beschrieben Anwendungshinweise eines Herstellers aus den 1950er-Jahren als Möglichkeit zur Entfernung von Flecken auf der Haut die Reinigung mit Kaliumpermanganatlösung und nachfolgend Dithionitlösung) ist im Regelfall die Benutzung von Schutzhandschuhen anzunehmen.

Literatur

- [1] Holz-Lexikon. 3. Aufl. DRW, Stuttgart 1988
- [2] *Brocker, W.*: Holzbeizen und Holzbeizverfahren. Teil I: Eigenschaften und Wirkungsweise der Holzbeizen. Überblick über den derzeitigen Stand der Entwicklung. Holz-Zentralblatt 86 (1960), Nr. 151, S. 2137-2138. Teil II: Farbstoffbeizen – Chemische Beizen – Kombinationsbeizen. Überblick über den derzeitigen Stand der Entwicklung. Holz-Zentralblatt 86 (1960), Nr. 156, S. 2243-2246. Teil III: Anwendung und Verarbeitung von Holzbeizen. Überblick über den derzeitigen Stand der Beiztechnik. Holz-Zentralblatt 87 (1961), Nr. 65/66, S. 946-950. Teil IV: Beiztechnik – Auftragsverfahren – Trocknung. Holz-Zentralblatt 87 (1961), Nr. 87, S. 1348-1351
- [3] *Buchholz, R.*: Zur Entwicklung und Geschichte der synthetischen Holzbeize. Diplomarbeit Fachhochschule Hildesheim 2001
- [4] *Michaelsen, H.; Buchholz, R.*: Vom Färben des Holzes. Michael Imhof, Petersberg 2006
- [5] *Zimmermann, W.*: 4. Beilage zur Deutschen Tischlerzeitung. Günther, Berlin 1901
- [6] *Sonne, W.*: Moderne Holzfärbung durch lichtechte Teerfarbstoffe. Artikelreihe in: Innen-Dekoration. 7. Jahrg. Stuttgart 1906
- [7] Das Färben von Holz. Schrift I.G.605/Dd. Hrsg.: I. G. Farbenindustrie, Frankfurt am Main 1931
- [8] *Koidl, J.*: Fachkunde für Tischler. Oberflächenbehandlung des Holzes. Österreichischer Gewerbeverlag, 1952
- [9] *Seiffert, K.*: Angewandte Chemie und Physikochemie der Holztechnik. VEB Fachbuchverlag, Leipzig 1960
- [10] *Stock, E.*: Rezepttaschenbuch für Farben, Lacke und chemisch-technische Produkte: Rezepte und Vorschriften. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1960
- [11] *Wulf, H.*: Große Farbwarenkunde. 6. Aufl. Rudolf Müller, Köln 1963
- [12] *Myslak, Z. W.; Bolt, H. M.*: Berufliche Exposition gegenüber Azofarbstoffen und Harnblasenkarzinom-Risiko. Zbl. Arbeitsmed. 38 (1988) Nr. 10, S. 310-321
- [13] *Lichtenstein, N.; Quellmalz, K.; Bernards, M.; Buchholz, R.; Kraus, W.; Poppe, M.*: Freisetzung aromatischer Amine aus historischen Pulverbeizen der Jahre 1950 bis 1970 zur Färbung von Holz. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 69 (2009) Nr. 6, S. 258-262
- [14] DIN EN 14362: Textilien – Verfahren für die Bestimmung bestimmter aromatischer Amine aus Azofarbstoffen – Teil 1: Verwendungsnachweis bestimmter Azofarbstoffe ohne vorherige Extraktion (12/2003). Teil 2: Verwendungsnachweis bestimmter Azofarbstoffe durch Extraktion der Fasern (12/2003). Beuth, Berlin 2003
- [15] DIN EN ESO 17234 (Entwurf): Leder – Chemische Prüfungen – Bestimmung bestimmter Azofarbstoffe in gefärbten Ledern (3/2008). Berlin: Beuth 2008

13 Metallindustrie

13.1 Gießereien

In Gießereien kann es bei der Verwendung von polyurethanegebundenen Sandkernen (PUR-Cold-Box-Verfahren)* durch pyrolytische Zersetzung des Kernbindemittels zur Freisetzung von aromatischen Aminen kommen.

Definitionen

- Kerne:
Zur Erzeugung definierter Hohlräume in Gussstücken werden Sandkerne hergestellt und in die Gießform eingelegt.
- PUR-Cold-Box-Verfahren:
Herstellung von polyurethanegebundenen Sandkernen, indem der Kernsand zusammen mit einer PUR-Reaktivmasse (Härterkomponente in der Regel prepolymerisiertes Diphenylmethandiisocyanat) in einer Kernsandschießmaschine zusammengeführt und in Kernkästen zu Formlingen verdichtet wird. Die Aushärtung erfolgt bei Raumtemperatur, indem ein Aminkatalysator mit Druckluft durch den Kern geblasen wird. Das PUR-Cold-Box-Verfahren wurde 1967 patentiert. Der großtechnologische Durchbruch in der Bundesrepublik Deutschland gelang 1972/73 [1]. In der DDR wurde das PUR-Cold-Box-Verfahren bis 1989 nicht in relevantem Umfang eingesetzt [2].
- Kokillenguss:
Abguss in Dauerformen aus metallischen Werkstoffen

- Sandguss:
Abguss in Sandformen, die aus Gießereisand, gebunden mit einem geeigneten Bindemittel (z. B. Tone oder Kunstharze), hergestellt wurden

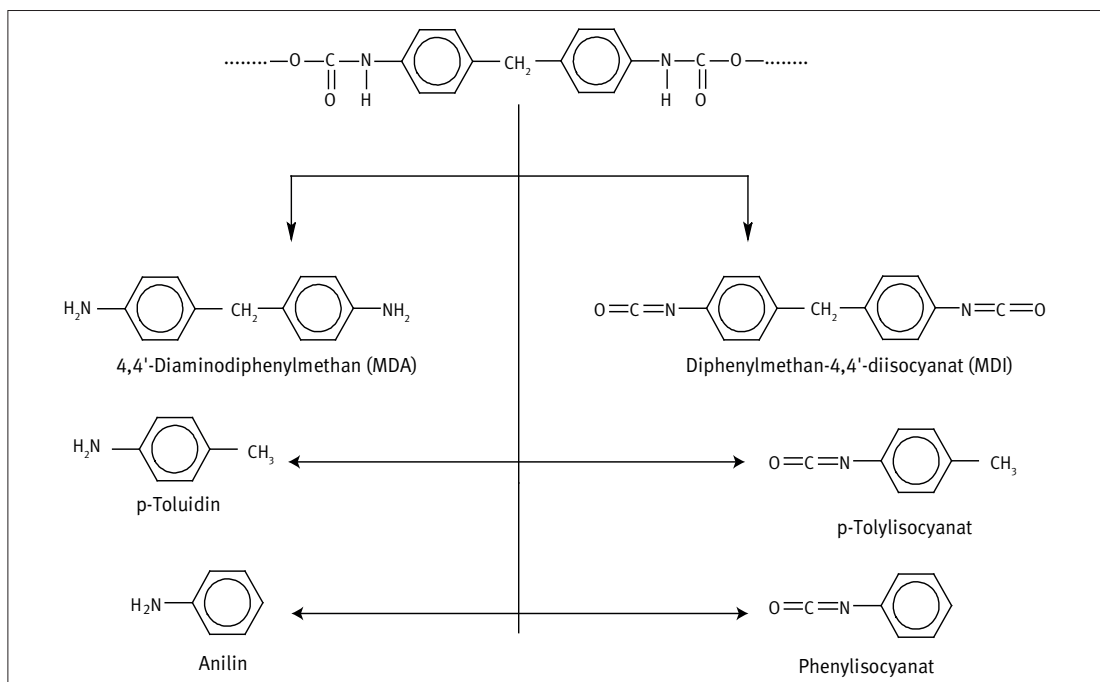
13.1.1 Verfahrensablauf

Beim Gießen wird das geschmolzene Metall (Eisen, Stahl, Aluminium etc.) in Formen aus Sand oder in metallische Dauerformen (Kokillen) gegossen. Um definierte Hohlräume in dem Gussstück zu erzeugen, werden Kerne in die Form eingelegt und fixiert. Diese Kerne bestehen in der Regel aus gebundenem Kernsand. Als Bindemittel dienen Tone oder Kunstharze. Nach dem Abguss zerfallen die Kerne und ein Hohlraum verbleibt im Gussstück. Bei Verwendung von PUR-Cold-Box-Kernen wird der Kernsand mit polyurethanbasiertem Kunstharz gebunden.

Während des Abgusses kommt der polyurethanhaltige Kernsand mit dem geschmolzenen Metall direkt in Kontakt. Unter den thermischen Bedingungen beim Abguss pyrolysiert der Kunststoff. Unter anderem können Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) oder Fragmente bzw. die korrespondierenden Amine entstehen.

Das IFA und die Berufsgenossenschaft Holz und Metall entwickelten und erprobten ein neues Messverfahren für aromatische Amine in Gießereien beim Einsatz des PUR-Cold-Box-Verfahrens [1]. Für die Auswahl der zu berücksichtigenden Amine bei der Analyse der Proben wurde das denkbare Bildungsschema in Abbildung 13.1 zugrunde gelegt [3].

Abbildung 13.1:
Denkbare pyrolytische Bildung von aromatischen Aminen und Isocyanaten aus MDI-basiertem Polyurethanharz



*) PUR: Polyurethan

13.1.2 Ergebnisse von Arbeitsbereichsmessungen

Bislang liegen nur wenige Arbeitsbereichsmessungen vor. In drei Aluminiumgießereien (Kokillenguss unter Einsatz von PUR-Cold-Box-Kernen) und in fünf Eisengießereien (Sandguss unter Einsatz von PUR-Cold-Box-Kernen) wurden verschiedene Arbeitsbereiche überprüft.

Neben einer Vielzahl nicht identifizierter/identifizierbarer Pyrolyseprodukte wurden die aromatischen Amine 4,4'-Diaminodiphenylmethan, Anilin, o- und p-Toluidin sowie Phenylisocyanat und p-Tolylisocyanat qualitativ und quantitativ nachgewiesen.

In Aluminiumgießereibetrieben wurden höhere Konzentrationen der prognostizierten Pyrolyseprodukte analysiert. Die Gründe könnten u. a. in niedrigeren Gießtemperaturen (ca. 620 bis 730 °C) im Gegensatz zum Eisenguss (ca. 1 400 bis 1 500 °C) liegen. Außerdem wurden die Werte für Aluminium im Kokillenguss ermittelt, bei dem eine möglicherweise filternde Wirkung der Sandformen fehlt.

Aluminium-Kokillenguss

Arbeitsbereich Gießer

Beim Abguss in die Kokille werden keine Schwelgase frei. Die Expositionen (Tabelle 13.1) resultieren von der unmittelbar benachbarten Abkühlstation (Abbildung 13.2, Tabelle 13.1).

Abbildung 13.2:
Abkühlstation: Den Aluminiumgussstücken haften noch die glühend heißen PUR-Cold-Box-Kerne an; dadurch entstehen Schwelgase.
Foto: Berufsgenossenschaft Holz und Metall



Arbeitsbereich Abkühlstation

Es wurde direkt im Schwelgasstrom oberhalb abkühlender Aluminiumgussteile (siehe Abbildung 13.2) gemessen, Tabelle 13.2 zeigt die Messergebnisse.

Eisen-Sandguss

Arbeitsbereich Gießer

Die stationären Messungen erfolgten weitgehend direkt im Schwelgas, das aus Steigern und Angusstrichtern entweicht; die Ergebnisse sind in Tabelle 13.3 dargestellt.

Arbeitsbereich Pakettransport

Die Messungen (Ergebnisse siehe Tabelle 13.4) wurden in der Kabine eines Gabelstaplers durchgeführt, mit dem aus dem Formkasten entleerte Gusspakete zu einer Abkühlstation gebracht werden. Dabei gelangten die Schwelgase durch geöffnete Fenster in die Staplerkabine.

Arbeitsbereich Abschläger

In diesem Arbeitsbereich fanden personengetragene Messungen (Ergebnisse siehe Tabelle 13.5) an einer Abschlagrinne statt. Die ausgepackten Gussteile durchlaufen eine Kühl- und Rüttelstrecke. Am Ende der eingehausten Rüttelstrecke werden noch anhaftende Sand- und Kernreste per Presslufthammer abgeschlagen.

Emissionsmessungen im Hauptabgasstrom

Zum Nachweis, dass die entsprechend Abbildung 13.1 prognostizierten Zersetzungsprodukte entstehen, wurden auch Emissionsmessungen (Ergebnisse siehe Tabelle 13.6) in Hauptabluftströmen vorgenommen.

Gefährdungen gegenüber den nachgewiesenen Stoffen bestehen insbesondere durch Inhalation der nach dem Abguss frei werdenden Schwelgase.

Tabelle 13.1:
Messergebnisse aus dem Arbeitsbereich Gießer im Aluminium-Kokillenguss

Probenahme	4,4'-Diamino-diphenylmethan in mg/m ³	p-Toluidin in mg/m ³	o-Toluidin in mg/m ³	Anilin in mg/m ³
personengetragen	bis 0,008	0,008 bis 0,4	bis 0,1	0,036 bis 0,8
stationär	< 0,004	bis 0,4	bis 0,054	bis 0,47

Tabelle 13.2:
Messergebnisse aus dem Bereich Abkühlstation im Aluminium-Kokillenguss

Probenahme	4,4'-Diamino-diphenylmethan in mg/m ³	p-Toluidin in mg/m ³	o-Toluidin in mg/m ³	Anilin in mg/m ³
stationär	0,004 bis 0,18	0,2 bis 3	0,1 bis 1,1	0,6 bis 7,2

Tabelle 13.3:
Messergebnisse aus dem Arbeitsbereich Gießer im Eisen-Sandguss

Probenahme	4,4'-Diamino-diphenylmethan in mg/m ³	p-Toluidin in mg/m ³	o-Toluidin in mg/m ³	Anilin in mg/m ³
personengetragen	< 0,013	< 0,013 bis 0,031	0,006	< 0,005 bis 0,034
stationär	< 0,005	0,015 bis 0,042	0,015 bis 0,031	0,06 bis 0,128

Tabelle 13.4:
Messergebnisse aus dem Arbeitsbereich Pakettransport im Eisen-Sandguss

Probenahme	4,4'-Diamino-diphenylmethan in mg/m ³	p-Toluidin in mg/m ³	o-Toluidin in mg/m ³	Anilin in mg/m ³
personengetragen	< 0,005	0,219	0,117	1,28

Tabelle 13.5:
Messergebnisse aus dem Arbeitsbereich Abschläger im Eisen-Sandguss

Probenahme	4,4'-Diamino-diphenylmethan in mg/m ³	p-Toluidin in mg/m ³	o-Toluidin in mg/m ³	Anilin in mg/m ³
personengetragen	< 0,006	0,012	< 0,006	0,006

Tabelle 13.6:
Ergebnisse von Emissionsmessungen in Hauptabluftströmen

Probenahme	4,4'-Diamino-diphenylmethan in mg/m ³	p-Toluidin in mg/m ³	o-Toluidin in mg/m ³	Anilin in mg/m ³
kein Arbeitsbereich	bis 0,043	0,412 bis 3,49	0,276 bis 2,6	3 bis 22,5

13.2 Rissprüfungen im Farbeindringverfahren

13.2.1 Verfahrensbeschreibung

Das Farbeindringverfahren setzt man zur zerstörungsfreien Rissprüfung von Schweißnähten und Metalloberflächen ein. Die gereinigte Oberfläche des Prüfteils wird mit einem gefärbten Trägeröl (Penetrant) eingesprüht. Aufgrund von Kapillarwirkungen

dringt dieses in feinste Risse ein. Nachdem der Überschuss an Trägeröl entfernt und die Oberfläche mit einer weißen saugfähigen Schicht (Entwickler) überzogen ist, bilden sich Fehlstellen und Risse deutlich sichtbar ab.

13.2.2 Expositionsmöglichkeiten

Beim Rot-Weiß-Verfahren („Met-L-Check-Verfahren“) wurden bis ca. 1995 vorwiegend intensiv rotfärbende Azofarbstoffe eingesetzt, die durch reduktive Spaltung krebserzeugende

aromatische Amine freisetzen können. Nach Veröffentlichung der TRGS 614 „Verwendungsbeschränkungen für Azofarbstoffe, die in krebserzeugende aromatische Amine gespalten werden können“ haben die meisten Hersteller ab 1995 auf azofarbstofffreie Rissprüfmittel, z. B. Xanthenfarbstoffe oder Anthrachinonfarbstoffe, umgestellt. Sofern an die Rissprüfung besondere Anforderungen gestellt werden, z. B. Anzeige sehr feiner Risse oder Prüfung in speziellen Temperaturbereichen (hohe Plus- oder Minus-Temperaturen) sowie auf Kundenvorgabe, werden nach wie vor auch azofarbstoffhaltige Rissprüfmittel auf der Basis krebserzeugender aromatischer Amine eingesetzt. So ist z. B. in einem Sicherheitsdatenblatt vom 11. September 2008 aufgeführt: Azofarbstoff (CAS-Nr. 56358-09-9) vergleichbar mit C.I. Solvent Red 19 (CAS-Nr. 57712-94-4). Zusätzlich wird der Hinweis gegeben, dass o-Toluidin abgespalten werden kann.

Gefährdungen bei der Anwendung azofarbstoffhaltiger Rissprüfmittel bestehen durch Hautkontakt und durch Inhalation der beim Einsprühen freiwerdenden Aerosole der Farbkomponente.

13.2.3 Arbeitsplatzmessungen

Messergebnisse sind nicht verfügbar.

13.3 Thermische Bearbeitung polyurethanbeschichteter Bleche

Bei der thermischen Bearbeitung (Schweißen, Brennen, Trennen etc.) von mit polyurethanbasierten Systemen beschichteten Blechen wurden bislang keine Expositionen gegenüber aromatischen Aminen nachgewiesen.

Unter Laborbedingungen wurden im IFA [4] polyurethanbeschichtete Bleche bei Temperaturen bis 800 °C (experimentell maximal einstellbare Versuchstemperatur) in synthetischer Luft pyrolysiert und die flüchtigen Pyrolyseprodukte gaschromatographisch/massenspektrometrisch analysiert. Dabei wurden weder bei grundierten (2K-PUR-Grundierung) noch bei decklackbeschichteten (2K-PUR-Lack) Blechen aromatische Amine nachgewiesen.

13.4 Farben und Lacke

Bis in die 1950er-Jahre konnten Farben und Lacke mit leuchtenden bunten Farben (blau, gelb, rot usw.) nach Herstellerangabe bioverfügbare Azofarbstoffe enthalten. In schwarzen Lacken wurden in der Regel Ruß- oder Eisenoxidschwarz-Pigmente verwendet. Die Bedeutung von Azofarbstoffen in Industrielacken (z. B. für Maschinenlackierungen) ist gering, da zumeist keine leuchtenden Farben benötigt werden. Reine aromatische Amine haben als Additive in Lacken aufgrund ihrer schlechten UV-Beständigkeit keine Bedeutung.

In Flüssiglacken, z. B. für die Reparaturlackierung von Kfz und Lkw, werden in Spezialanwendungen zur exakten Farbtoneinstellung des Automobilreparaturlackes (nuanciere) Tönpasten eingesetzt. Seit Anfang der 1970er-Jahre sind Tönpasten auf der Basis von Azofarbstoffen im Handel. Anwendung fanden und

finden diese überwiegend in leuchtenden Farben. Sie machen nach Herstellerangabe ca. 1 % der infrage kommenden Pigmente aus. Tönpasten auf der Basis von 3,3'-Dichlorbenzidin gibt es u. U. (maximal 0,3 % der Farbstoffe) in den Farbtönen

- gelbgrün RAL 6018 (Pkw)
- signalgelb RAL 1003 (Pkw)
- signalrot RAL 3001 (Pkw)
- karminrot (Lkw)

Die RAL-Farbsysteme sind Normungen des RAL-Instituts für Farben. Eine Aussage über die Zusammensetzung der Farben nur anhand der RAL-Nummer ist nicht möglich. Die RAL-Töne kommen als fertige Mischungen in den Handel.

Tönpasten auf der Basis unlöslicher Azopigmente gibt es in den Farbtönen

- rot
- braun
- gelb
- orange

Arbeitsplatzmessungen

Messergebnisse sind nicht verfügbar.

13.5 Aromatische Amine und Azofarbstoffe in Mineralölprodukten

Mineralöl unterliegt in Deutschland der Mineralölsteuer. Ausnahmen regelt das Mineralölsteuergesetz [5]. Zur Vermeidung von Missbrauch und Steuerhinterziehung werden steuerbegünstigte Mineralöle, insbesondere Heizöl EL (HEL) mit einem Farbstoffgemisch versetzt.

In der Fassung von 1964 schrieb das Mineralölsteuergesetz zur Markierung von steuerbegünstigten Mineralölen den Pulverfarbstoff Solvent Red 19 vor, der 4-Aminoazobenzol abspalten kann. 4-Aminoazobenzol ist als krebserzeugend nach Kategorie 1B (GHS-Einstufung) eingestuft und kann seinerseits die aromatischen Amine Anilin (GHS-Einstufung: krebserzeugend Kategorie 2) und p-Phenyldiamin (nicht als krebserzeugend eingestuft) abspalten.

Seit 1977 benennt das Mineralölsteuergesetz für jeweils 1 000 kg Mineralöl folgende Farbstoffgemische:

- (1) 5 g N-Ethyl-1-(4-phenylazophenylazo)-naphthyl-2-amin (Solvent Red 19) oder
- (2) 6,5 g N-Ethylhexyl-1-(tolylazotolylazo)-naphthyl-2-amin oder
- (3) 7,4 g N-Tridecyl-1-(tolylazotolylazo)-naphthyl-2-amin oder
- (4) ein in der Farbwirkung äquivalentes Gemisch aus diesen Farbstoffen und 7,3 g N-Ethyl-N-(2-(1-isobutoxyethoxy)-ethyl)azobenzol-4-amin (Solvent Yellow 124)

Die Azofarbstoffe (2) und (3) können o-Toluidin abspalten. o-Toluidin ist als krebserzeugend Kategorie 1B (GHS-Einstufung) und als genotoxisch [6] eingestuft.

Seit 2002 hat die EU einheitlich auf die Kennzeichnung mit dem Gelbmarker Solvent Yellow 124 (N-Ethyl-N-[2-(1-isobutoxyethoxy)ethyl]-p-(phenylazo)anilin); CAS-Nr. 34432-92-3) umgestellt, dessen analytischer Nachweis wesentlich weniger aufwendig durchzuführen ist. Da Solvent Yellow 124 das Heizöl selbst nur unwesentlich färbt, werden ergänzend 4,1 bis 4,9 mg/l der Azofarbstoffmischung Sudanrot M 462 zugesetzt [7]. Sudanrot M 462 besteht aus den o. g. Rotfarbstoffen N-Ethylhexyl-1-(tolylazotolylazo)naphthyl-2-amin (2) und N-Tridecyl-1-(tolylazotolylazo)naphthyl-2-amin (3) und kann, wie erwähnt, o-Toluidin abspalten.

Die TRGS 614 verweist darauf, dass aus benachbarten EU-Staaten Mineralöle importiert werden, die nach den dortigen Vorschriften mit den Azofarbstoffen Solvent Red 24 (CAS-Nr. 85-83-6), Solvent Red 164 (CAS-Nr. 92257-31-3) oder Solvent Red 215 (CAS-Nr. 85203-90-3) angefärbt sind. Als mögliches Spaltprodukt kann jeweils o-Toluidin auftreten (siehe hierzu auch Abschnitt 10.7.4).

13.5.1.1 Einfärbungen von Dieseldieselkraftstoffen

Dieseldieselkraftstoffe waren seit jeher deutlich gelb oder bräunlich gefärbt und somit für Einfärbreaktionen aus Marketingsicht nicht geeignet [7].

Zum 1. April 2008 wurde im Zuge der Umsetzung der EU-Energiesteuerrichtlinie die Besteuerung des Verbrauchs von Dieseldieselkraftstoff beim Hafenumschlag ermäßigt. Seitdem dürfen Seehafenbetriebe ordnungsgemäß farblich gekennzeichneten Seehafen-Dieseldieselkraftstoff (roter Diesel) verwenden.

13.5.1.2 Einfärbungen von Ottokraftstoffen

In der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts wurden Ottokraftstoffe teilweise markentypisch eingefärbt. In der Zeit von 1958 bis 1983 verwendete ARAL für seine Ottokraftstoffe einen speziell entwickelten Blaufarbstoff. Dieser flüssige Blaufarbstoff enthielt nach Angaben von ARAL und BASF [8] 43,8 % CI Solvent Blue 35 (Antrachinonfarbstoff) und 2,0 % CI Solvent Red 19 (Diazofarbstoff) in einem Lösemittelgemisch. Solvent Red 19 kann 4-Aminoazobenzol (GHS: 1B) abspalten. Das Farbstoffgemisch wurde den ARAL-Kraftstoffen in einer Konzentration von 6 ppm zugesetzt. Dies entspricht einem Gehalt an Solvent Red 19 von ca. 0,1 ppm. Ab 1983 wurde auf die Blaufärbung verzichtet.

Einer Auskunft der Shell Deutschland Oil GmbH zufolge werden Shell-Kraftstoffe seit 1978 nicht mehr eingefärbt [9]. Zuvor wurde der Rotfarbstoff Sudan Red 7B (Solvent Red 19) eingesetzt, der 4-Aminoazobenzol abspalten kann.

Vermutlich haben auch andere Mineralölhersteller ihre Ottokraftstoffe eingefärbt. Informationen darüber, ob und wenn, welche Azofarbstoffe jeweils Verwendung fanden, liegen nicht vor. Falls Einfärbungen vorlagen, ist von Gehalten unter 1 bzw. 0,1 ppm an Azofarbstoff auszugehen [10].

In der DDR waren Vergaserkraftstoffe (VK) der Spezifikationen VK 79 (bis Anfang der 1980er-Jahre), VK 88 und VK 94 im Handel [11]. Der weit überwiegender Fahrzeuganteil wie Trabant und Wartburg mit Zweitaktmotoren benötigte ein Öl-Benzin-Gemisch aus den Benzinqualitäten VK 79 oder VK 88. VK 94 wurde nur von Importfahrzeugen (z. B. LADA, Polski FIAT, Shiguli, stärkere Moskwitsch und SKODA) benötigt. Valide Hinweise auf eine Einfärbung der DDR-Kraftstoffe liegen nicht vor.

13.5.1.3 Antiklopfmittel in Ottokraftstoffen

Zur Verbesserung der Klopfestigkeit wurden Ottokraftstoffen schon seit Ende der 1930er-Jahre, verstärkt ab den 1950er-Jahren bleihaltige Antiklopfmittel wie Bleitetraethyl (TEL) und Bleitetramethyl (TML) in einer Konzentration von ca. 1 ml/l Kraftstoff zugefügt [11]. Zur Kenntlichmachung der hochgiftigen Bleialkyle enthielten diese einen Rotfarbstoff. Nach Angaben von ARAL [8] enthielten Bleitetramethyl und Bleitetraethyl ca. 0,01 % des Farbstoffs. Dies entspricht einem Gehalt von ca. 0,1 ppm Farbstoff pro Liter Kraftstoff. Als Farbstoff zur Kennzeichnung der Bleifluids wurde in der Regel Sudanrot verwendet, das im Wesentlichen aus Methylderivaten des Azobenzol-4-azo-2-naphthols bestand [8].

Ab 1984 wurde in Westdeutschland zunehmend bleifreies Normalbenzin (91 Oktan) eingeführt. Ab 1985 wurden Super bleifrei (95 Oktan) und ab 1993 Super Plus (98 Oktan bleifrei) angeboten. Ab dem 1. Februar 1988 wurde bleihaltiges Normalbenzin verboten. Aufgrund der gesunkenen Nachfrage wurde 1996 auch der weitere Verkauf von bleihaltigem Superbenzin eingestellt. In der gesamten EU darf verbleiteter Ottokraftstoff seit dem Jahr 2000 nicht mehr für Kraftfahrzeuge verkauft werden.

13.5.1.4 Einfärbungen von Schmierfetten

Schmierfette können mit Farbstoffen versetzt worden sein. Bei einer Untersuchung des IFA [12], in die 18 ältere Schmierfettproben einbezogen waren, wurden bei zweien (Farbe Rot) nach Azospaltung in geringen Mengen (zweistelliger ppm-Bereich) krebserzeugende Amine (o-Anisidin, o-Toluidin) nachgewiesen. Allerdings waren nur drei Fette eindeutig eingefärbt.

Weithin bekannt sind Schmierfette unter der Bezeichnung Staufferfett, auch Staucherfett genannt. Staufferfett wurde ursprünglich von der amerikanischen Firma Stauffer Chemicals Comp. in Westport (Connecticut, USA) hergestellt. Dabei handelte es sich um ein Schmierfett und Dichtungsmittel auf der Basis von Calciumstearat. Es ist eine salbenartige Substanz, die aus pflanzlichen oder tierischen Ölen oder Fetten gewonnen wird, indem diese mit Calciumhydroxid verseift werden.

Staufferfett wird zur Schmierung bei langsam laufenden Maschinenteilen, von gering belasteten Gleitlagern oder Gleitflächen, Kurbellager, Rollen, Hydraulikteilen, Achslagern im Temperaturbereich von -20 bis +70 °C und speziell dort, wo eine wasserfeste Schmierung benötigt wird, eingesetzt. Sogenannte Staufferfettbüchsen gaben das Fett nach und nach ab. Es hat einen Schmelzpunkt von etwa 85 °C. Die Farbe ist meist dunkelgelb. Eine rote Variante wird dort eingesetzt, wo bereits geschmierte Teile schnell optisch erkannt werden müssen. Darüber, welche

Farbstoffe Verwendung fanden, liegen keine eindeutigen Erkenntnisse vor.

Ebenfalls mit dem Synonym „Stauferfett“ werden Calciumseifen-Schmierfette und Universalschmierfette auf der Basis von 12-Hydroxystearinsäure bezeichnet, die bis ca. 120 °C einsetzbar sind. Möglicherweise wurde oder wird der Begriff Stauferfett auch als Synonym für mineralölbasierte oder synthetische Fette benutzt.

13.5.2 Aromatische Amine in Mineralölprodukten und synthetischen Schmierstoffen

13.5.2.1 Öle und Schmierfette

In Ölen, z. B. Motor-, Getriebe-, Hydraulik- und Turbinenölen, und Schmierfetten treten bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Sauerstoff Veränderungen ein, die man als Oxidation oder Alterung bezeichnet. Dieser auch Autoxidation genannte Prozess wird durch Metallionen katalysiert. Um Alterungsprozesse zu verhindern oder zu verlangsamen, setzt man den Schmierstoffen Antioxidantien und Metalldeaktivatoren zu.

Als Metalldeaktivatoren haben sich Chelatbildner wie N,N'-Disalicyliden-1,2-propyldiamin bewährt.

Primäre Antioxidantien (Radikalfänger) stellen in ihrer Mehrzahl sterisch gehinderte Phenole oder sekundäre aromatische Amine. Phenolische Antioxidantien werden bevorzugt in unteren Temperaturbereichen (Monophenole bis ca. 100 °C, Bisphenole oberhalb 100 °C) verwendet. Im Temperaturbereich oberhalb von 175 °C haben sich in Mineralölen und synthetischen Schmierstoffen insbesondere alkylierte Diarylamine, wie z. B. Octyl-phenyl-1-naphthylamin (Octyl-PANA) oder Dioctyldiphenylamin [13], bewährt. Als weiterer handelsüblicher, sehr wirksamer Hochtemperatur-Inhibitor für Schmierstoffe wird in der Literatur [13] N,N'-Di-2-butyl-4,4'-diamino-diphenylmethan genannt. Die vorstehend aufgezählten aromatischen Amine sind nicht als krebserzeugend eingestuft.

In Rezepturen von DDR-Schmierstoffherstellern aus den Jahren 1977 bis 1988 ist belegt, dass z. B. in Schmier- und Wälzlagerfetten mit den Bezeichnungen SWD 722 (siehe Abbildung 13.3), SWE/SWF 332, SWC 423, SWA 532, SWA 523, 512-542 und SWB 433 das aromatische Amin N-Phenyl-β-naphthylamin enthalten war. Nach der deutschen Wiedervereinigung 1989 wurde dieses ersetzt.

Für die Zeit vor 1977 liegen keine eindeutigen Angaben darüber vor, ob in den Schmierfetten als Antioxidans N-Phenyl-2-naphthylamin oder Dibutyl-p-kresol eingesetzt wurde. Die Rezepturen sind ggf. in der Datensammlung DDR-Produkte der BAUA [15] zu erfragen.

In einer Studie des IFA [12] wurden bundesweit von den Messtechnischen Diensten der Unfallversicherungsträger aus Altbeständen in Firmen oder aus privaten Bereichen 18 alte Schmierfette beschafft. 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.

Abbildung 13.3: Rezeptur des Wälzlagerfettes SWD 722 aus der Rezepturkartei der ehemaligen Arbeitshygieneinspektion des Rates des Bezirkes Magdeburg [14]

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

Die Ergebnisse zeigen, dass das Antioxidans N-Phenyl-2-naphthylamin nicht generell als Inhaltsstoff von alten Schmierstoffen angesehen werden kann. Gefunden wurde der Stoff im Rahmen dieser Untersuchung nur in DDR-Produkten mit einem maximalen Gehalt von 0,15 %. 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. 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.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine generelle Exposition gegenüber 2-Naphthylamin bei der ungeschützten Verarbeitung (dermale Exposition) von Schmierfetten in der Vergangenheit nicht angenommen werden kann.

13.5.2.2 Kraftstoffe

Antioxidantien für Benzine und Flugturbinenkraftstoffe verhindern die Bildung von hochmolekularen Sedimenten („gum“), wodurch die Verstopfung von Filtern und Düsen unterbunden wird. Die Inhibitoren werden direkt den instabilen Raffinerieströmen zugesetzt, um eine frühestmögliche Schutzwirkung zu gewährleisten. Unter dem Markennamen Kerobit BPD [16] (N,N'-Di-sec.-butyl-p-phenylendiamin) und Kerobit TP 26 (2,6-Di-tert.-butyl-phenol) werden derartige Inhibitoren angeboten. Die Konzentration der Antioxidantien beträgt üblicherweise zwischen 0,001 und 0,01 Gew.-% [17].

13.6 Aluminiumherstellung nach dem Söderberg-Verfahren

Zur Gewinnung von Aluminium durch Schmelzflusselektrolyse, in Carbid-, Phosphor-, Ferrolegierungs- und Stahllöfen werden selbststeinbrennende (selbstbackende) „Söderbergelektroden“ eingesetzt. Dazu wird ein Eisenblechmantel (einzelne Rahmen) von oben kontinuierlich mit der sogenannten grünen Söderbergmasse befüllt, die durch die Temperatur im Schmelzbad

zunächst weich wird und in den tieferen Zonen durch Verkokung verbackt. Die Elektrodenmasse brennt im Bad vollständig ab.

Gut funktionierende Absaugungen der selbstbrennenden Anoden sind dringend notwendig, da neben Fluor in der Aluminiumelektrolyse auch beträchtliche Mengen von flüchtigen Teerbestandteilen entweichen, dies insbesondere bei Anfahrvorgängen, wenn in Elektrolyseöfen die grüne Masse erhitzt wird (Brand- und Explosionsgefahr).

Söderbergmassen zur Aluminiumgewinnung werden meist in Nebenbetrieben (Elektrodenmassefabrik, „Söderberganlage“) hergestellt. Man benötigt Stoffe hoher Reinheit, da ansonsten das Metall verunreinigt werden kann. Lange Zeit wurde nur Petrol- und Pechkoks verwendet, der mit Pech oder Teer angemischt wurde. Später kam auch aschearme geglühte Anthrazitkohle zum Einsatz. Teer als Bindemittel muss möglichst frei von Naphthalin und Wasser sein und wird zur Viskositäts-erhöhung mit Hart-/Mittelpech versetzt. Er soll auch einen bestimmten Prozentsatz Mittelöle, Schweröle und Anthracenöle zur Moderierung der Entgasung der grünen Masse enthalten. Der Bindemittelanteil in der Söderbergmasse beträgt etwa 25 bis 30 %. Sowohl Steinkohlenteer als auch die aus ihm gewonnenen Teeröle und Peche enthalten in unterschiedlicher Konzentration aromatische Amine (siehe auch Abschnitt 9.1.3). Auch für die Elektrodenmassenfabriken werden Absauganlagen schon bei Beschreibungen zu Beginn der 1950er-Jahre dringend gefordert [18]. In der Bundesrepublik Deutschland wird Aluminium seit Langem nicht mehr nach dem Söderberg-Verfahren hergestellt.

Arbeitsmedizinische Erkenntnisse

Im Jahre 1984 verweisen *Therault* et al. [19] auf die hohe Zahl der Blasenkrebskrankungen in der kanadischen Aluminiumindustrie bei Arbeitern, die in Söderberganlagen arbeiteten. Sie machten die Zersetzungsprodukte der Elektrolyse und das Rauchverhalten der Mitarbeiter dafür verantwortlich. Aromatische Amine wurden in den Produktionsanlagen nicht gemessen, nach Auffassung der Autoren könne aber anhand der Konzentration von Benzo[a]pyren am Arbeitsplatz auf die (in einem festen Verhältnis dazu stehende) Menge polycyclischer aromatischer Amine geschlossen werden.

Ergebnisse von Luftmessungen

1988 wurden in einer Söderberganlage eines Aluminiumwerks in Süddeutschland Luftmessungen durchgeführt. In keiner der Proben war 2-Naphthylamin oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,01 mg/m³ festzustellen [20].

Nach der Entwicklung eines Messverfahrens veröffentlichten *Roussel* et al. [21] 1990 erste Messergebnisse für 2-Naphthylamin aus einer Söderberganlage. Der Acht-Stunden-Mittelwert, personenbezogen gemessen für einen Verbauer („rack raiser“), variierte zwischen der Nachweisgrenze (< 1 ng/m³) und 410 ng/m³ (Mittelwert: 73 ng/m³). Ein Kontaktbolzenzieher (Nippelzieher), im Englischen „stud puller“ genannt, war gegenüber 2-Naphthylamin mit Werten zwischen 4 und 64 ng/m³ (Mittelwert: 16 ng/m³) exponiert. Weiterhin wurde bei ortsfesten Messungen im Ofenraum (potroom) im Schnitt 14 ng/m³ 2-Naphthylamin, in der Kathodenfabrikation 23 ng/m³ gefunden.

Neuere Untersuchungen liegen von *Farant* et al. [22] bei einem kanadischen Aluminiumproduzenten im Bereich der Söderberganlage (waagerechte Elektrodenführung) vor (Tabelle 13.7).

In geringerem Maße konnte auch 1-Naphthylamin gefunden werden.

Der Gehalt an 2-Naphthylamin im eingesetzten Elektrodenpech wurde von *Farant* et al. mit 0,08 µg/g (ppm) bestimmt, *Roussel* et al. gehen von 3 ppm aus. Zu beachten ist, dass sich die Qualität der Elektrodenpeche in Kanada nach 1991 änderte.

Tabelle 13.7:
2-Naphthylaminkonzentrationen in einer Söderberganlage,
NWG = Nachweisgrenze

Messstelle	2-Naphthylamin in ng/m ³
Atembereich der Ofenleute, Anoden-Arbeiter, Krustenbrecher, Hallenkranfahrer im Ofenhaus	< 15 (NWG)
40 cm oberhalb der Elektrolysezelle	< 15 (NWG)
40 cm oberhalb der Elektrolysezelle, wenn Lüftung ausgeschaltet (Reparatur, Wartung)	80 bis 350

13.7 Modellbau in Gießereibetrieben

Für besonders verschleißfeste Deckschichten auf Gießerei-Holzmodellen wird in Einzelfällen bis in die heutige Zeit ein Oberflächenharz zusammen mit 4,4'-Diaminodiphenylmethan als Härterkomponente verrührt und anschließend per Pinsel auf das Modell aufgetragen.

Literatur

- [1] *Iden, F.; Pohlmann, U.; Wojtas, H.-J.; Winkelmann, F.*: Verbesserung der Form- und Festigkeitseigenschaften bei unterschiedlichen Kernsanden. *Gießerei-Praxis* 6 (2004), S. 233
- [2] Persönliche Mitteilung Prof. *Tilch*, ehemals Technische Universität Bergakademie Freiberg, Gießereinstitut
- [3] *Lichtenstein, N.; Hennig, M.; Kröck, M.; Friedrich, C.; Pucknat, U.; Szczepaniak, F.*: Ein neues Messverfahren für aromatische Amine in Gießereien beim Einsatz des Cold-Box-Verfahrens. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 63 (2003) Nr. 9, S. 351-354
- [4] Messbericht der Maschinenbau- und Metall-Berufsgenossenschaft auf der Basis des BGIA-Analysenberichtes 2004/02326 vom 17.8.2004 (unveröffentlicht)
- [5] Mineralölsteuergesetz (MinÖlStG) § 3 Steuerermäßigungen, Begriffsbestimmungen. *BGBl. I* (1992), S. 2185-2199
- [6] Wissenschaftliche Stellungnahme zur Berufskrankheit Nr. 1301. Bekanntmachung des Bundesministeriums für Arbeit und Soziales vom 20. Dezember 2010. *GMBl.* (2011) Nr. 2, S. 18

- [7] Persönliche Mitteilung der Fa. ARAL, 2009
- [8] Persönliche Mitteilung der Fa. ARAL, 1996
- [9] Persönliche Mitteilung der Fa. Shell, 2011
- [10] Persönliche Mitteilung des Mineralölwirtschaftsverbands, 2011
- [11] Entwicklung der Otto-Kraftstoffe. http://de.wikipedia.org/wiki/Entwicklung_der_Ottokraftstoffe (27.5.2014)
- [12] *Lichtenstein, N.; Bernardts, M.; Quellmalz, K.; Dettbarn, G.; Pucknat, U.; Tigler, A.; Seidel, A.*: 2-Naphthylamin als Verunreinigung in alten Schmierfetten – Mögliche dermale Belastung im Sinne der Berufskrankheit 1301? Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 73 (2013), S. 197-201
- [13] *Bartz, W. J.*: Additive für Schmierstoffe. Kontakt & Studium; Bd. 433: Tribologie. Expert, Renningen-Malmsheim 1994
- [14] Landesamt für Verbraucherschutz Sachsen-Anhalt, Dezernat 55 – Gewerbeaufsicht Mitte
- [15] Datensammlung DDR-Produkte. Hrsg.: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Berlin 2009
- [16] BASF-Produktinformation Kerobit® http://worldaccount.basf.com/wa/EU~de_DE/Catalog/Chemicals/pi/BASF/Brand/kerobit/brand_top/
- [17] Branchenbezogene Merkblätter zur Altlastenbehandlung, Nr. 4 – Tankstellen/Tanklager. Hrsg.: Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Oktober 2006. www.smul.sachsen.de/umwelt/download/boden/4_TANKSTELLEN_.pdf
- [18] Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie. 3. Bd. Abietinsäure bis Arsenverbindungen. 3. Aufl. S. 340. Urban & Schwarzenberg, München 1953
- [19] *Theriault, G.; Tremblay, C.; Cordier, S.; Gingras, S.*: Bladder cancer in the aluminium industry. The Lancet 323 (1984) Nr. 1(8383), S. 947-950
- [20] Messbericht der BG Chemie auf der Basis des BGIA-Analysenberichtes 1988/5444 vom 8.11.1988 (unveröffentlicht)
- [21] *Roussel, R.; Gaboury, A.; Larivière, C.*: Aromatic amines in the workplace atmosphere of an aluminium smelter. In: Rooy, E. L.: Light metals 1991. S. 503-507. Hrsg.: The Minerals, Metals & Materials Society (1991)
- [22] *Farant, J.-P.; Ogilvie, D.*: Investigation of the presence of amino and nitro polycyclic aromatic hydrocarbons in a Söderberg primary aluminium smelter. AIHA J. 63 (2002) Nr. 6, S. 721-725

14 Textil- und Bekleidungsfertigung

14.1 Textilveredelungsindustrie (Färberei, Druckerei)

14.1.1 Allgemeines

Zum Färben von Textilien werden heute – neben einigen wenigen natürlichen Farbstoffen – meist synthetische Farbstoffe verwendet. Bei der Entscheidung über Auswahl und Einsatz der Farbstoffe spielen die gewünschte Farbgebung (Farbton), die Echtheitsmerkmale (Wasch-, Reinigungs-, Licht- und Reibungsechtheit) sowie das Egalisiervermögen eine große Rolle. Ein weiteres wichtiges Kriterium zur Farbstoffauswahl stellt das zu färbende textile Fasermaterial dar. Grundsätzlich lassen sich textile Fasermaterialien in Natur- und Chemiefasern unterscheiden. Naturfasern können wiederum in Cellulosefasern (Baumwolle) und Proteinfasern (Wolle, Seide) unterteilt werden. In der textilen Anwendung wichtige Chemiefasern sind z. B. Viskose (synthetische Cellulosefasern), Polyesterfasern, Polyamide, Polyacrylnitrilfasern oder Polyurethan-Elastomerfasern.

Für gängige textile Fasermaterialien und Mischungen aus unterschiedlichen Fasermaterialien entwickelten die Farbstoffhersteller verschiedene Farbstoffapplikationsklassen. Farbstoffe, die in einer Applikationsklasse zusammengefasst sind, verbinden sich beim Färbeprozess nach dem gleichen Verankerungsprinzip mit der textilen Faser. Wichtige Farbstoffapplikationsklassen beim Färben von Textilien sind z. B.

- Dispersionsfarbstoffe
- Säurefarbstoffe
- Beizenfarbstoffe
- basische Farbstoffe
- Reaktivfarbstoffe
- Direktfarbstoffe
- Küpenfarbstoffe
- Schwefelfarbstoffe
- Entwicklungsfarbstoffe

Weiterhin lassen sich die Farbstoffe der textilen Applikationsklassen nach den farbgebenden Molekülstrukturen (chromophore Strukturbausteine) ihrer chemischen Struktur unterscheiden. Dies sind z. B.

- Azofarbstoffe
- Metallkomplexfarbstoffe
- Polymethinfarbstoffe
- Chinonfarbstoffe

Nahezu jede Farbstoffapplikationsklasse mit Ausnahme der Küpenfarbstoffe enthält Farbstoffe, deren Farbigekeit durch eine Azogruppierung erzeugt wird.

14.1.2 Historische Entwicklung des Einsatzes krebserzeugender Azofarbstoffe der Kategorie K1 und K2 in der Textilveredelungsindustrie

In einer persönlichen Mitteilung teilte die Fa. Bayer mit, dass seit Mitte der 1940er-Jahre keine Azofarbstoffe auf der Basis der krebserzeugenden aromatischen Amine der Kategorie K1, 2-Naphthylamin und 4-Aminodiphenyl, hergestellt wurden. 4-Chlor-o-toluidin wurde nach Angaben der Fa. Bayer niemals zur Herstellung von Farbstoffen verwendet. Bis 1972 wurde eine Reihe von Azofarbstoffen auf der Basis von Benzidin (krebserzeugend Kategorie K1) zum Färben von Textilien in Europa produziert und vermarktet.

Im Fragenkatalog der Enquête-Kommission „Schutz des Menschen und der Umwelt“ des Deutschen Bundestages vom 1. März 1993 zum Thema „Die Stoffe, aus denen unsere Kleider sind – Stoffströme in der textilen Bekleidungskette“ (Kommissionsdrucksache 12/8a) führt der Sachverständige Raul A. Moll (Fa. Bayer) [1] zur Produktion von krebserzeugenden Azofarbstoffen Folgendes aus:

„Azofarbstoffe auf der Basis von MAK III A1 Aminen – vornehmlich Benzidin – werden von den großen europäischen Farberherstellern weltweit – und damit auch in der BRD – seit 20 Jahren weder hergestellt noch vertrieben.

Benzidin-Farbstoffe werden jedoch im Ausland – u. a. in Argentinien, Brasilien, Mexiko, Taiwan, Südkorea, Ostblockländer fabriziert, angewendet und vermarktet. Der Import von diesen Farbstoffen in die BRD kann nicht ausgeschlossen werden.

Die Fabrikation von Azofarbstoffen auf Basis von MAK III A2 Aminen – hauptsächlich Benzidinderivaten – wurde in der BRD 1990/91 eingestellt (Ausnahme: Farbstoffe zur Kennzeichnung von Mineralölen).“

Im Jahr 1996 hat die Textil- und Bekleidungs-Berufsgenossenschaft eine Erfassungsaktion zum Einsatz krebserzeugender Azofarbstoffe durchgeführt. In 502 Färbereien und Druckereien ermittelten die Technischen Aufsichtsbeamten anhand der Sicherheitsdatenblätter, ob noch krebserzeugende Farbstoffe, die mit dem Hinweis auf besondere Gefahren „R45: Kann Krebs erzeugen“ oder „R49: Kann Krebs erzeugen beim Einatmen“ gekennzeichnet sind, eingesetzt wurden. Wie zusammenfassend veröffentlicht [2], wurden in den 502 Betrieben keine als krebserzeugend eingestuften Azofarbstoffe zum Färben von Textilien eingesetzt. Die in einem Mitgliedsbetrieb zum Färben von Trockenblumen verwendeten unzureichend gekennzeichneten Farbstoffe aus DDR-Produktion waren teilweise krebserzeugende Azofarbstoffe, die der Betrieb aus der Fertigung nahm.

14.1.3 Berufskrankheiten-Feststellungsverfahren bei Beschäftigten aus Textilveredelungsbetrieben

Aufgrund der Latenzzeit von ca. 40 Jahren bei Blasenkrebs-erkrankungen und des Strukturwandels in der Textilindustrie ist es bei angezeigten Berufskrankheitsfällen nach BK 1301 häufig nicht mehr möglich, vor Ort im Betrieb die seinerzeit verwendeten Farbstoffe zu ermitteln. In diesen Fällen gelingt es auch durch Befragung des Erkrankten und Zeugen in der Regel nicht, die genauen Produktbezeichnungen der zur Beschäftigungszeit des Erkrankten verarbeiteten Farbstoffe im Einzelnen festzustellen.

Können im Rahmen des BK-Feststellungsverfahrens durch Befragung des Erkrankten oder von Zeugen die seinerzeit gefärbten textilen Fasermaterialien, das Färbeverfahren und die Farbstoffapplikationsklassen oder die Bezeichnung der seinerzeit verwendeten Farbstoffsortimente ermittelt werden, so ist es in diesen Fällen möglich, die Exposition gegenüber krebserzeugenden Azofarbstoffen zu bewerten.

Hierzu dienen die in der Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) erschienene Monografie „Azofarbstoffe auf der Basis krebserzeugender und -verdächtiger aromatischer Amine“ (GA35), der Colour Index, die im Abschnitt 5.1 genannten Listen oder gezielte Herstelleranfragen.

Beispielsweise enthielten die Farbstoffapplikationsklassen der Direktfarbstoffe und Säurefarbstoffe bis 1972 eine Reihe krebserzeugender Azofarbstoffe auf der Basis von Benzidin, Reaktivfarbstoffe in der Regel jedoch keine dieser Stoffe.

14.2 Kürschnerhandwerk

Zum Aufgabenbereich eines Kürschners zählt heute die komplette Herstellung von Bekleidungsstücken aus Pelzen. Dies umfasst nach dem Entwurf und der Schnittherstellung das Sortieren, Schneiden und Nähen der Felle, das Zwickeln (Gleitspannen), Abgleichen, Beheften, Zusammennähen, Ausfertigen und Füttern des Pelzteils. Weiterhin besteht die Arbeit des Kürschners in der Pflege der Kundenpelze, wie Pelzumgestaltung, Reparatur, Pelzreinigung oder Pelzaufbewahrung. Verarbeitet werden in der Regel nur gegerbte und gefärbte Pelze. Die zum Färben der Pelze eingesetzten Verfahren und Farbstoffe sind im Abschnitt 16.1 „Leder- und Rauchwaren“ beschrieben.

Aufgrund von BK-Ermittlungen ergibt sich, dass Kürschner bis in die 1960er-Jahre in deutlich höherem Umfang als heute Färbearbeiten durchgeführt haben. Früher wurde hierzu das Farbpulver im Brennsgeist aufgelöst und z. B. mit einem Pinsel auf die Pelzinnenseite aufgetragen. Es handelte sich meist um schwarze, aber auch braune Farbpulver.

Bis in die 1980er-Jahre wurden noch gelegentlich (ca. 30 bis 60 Minuten pro Woche) von Kürschnern Farbkorrekturen an Pelzen vorgenommen, was heute nur noch selten geschieht.

Informationen über die Zusammensetzung von in der Vergangenheit verwendeten Farbpulvern liegen nur vereinzelt vor. Die Analyse eines Farbpulvers „Anilinfarbe Schwarz“ der Herstellerfirma Espey ergab keinen Hinweis auf krebserzeugend eingestufte Amine. Bei einem in der ehemaligen DDR von der Firma VEB Farbchemie Quedlinburg hergestellten „Farbstoff nussbaumbraun/dunkel“ wurden nach Azospaltung die krebserzeugenden aromatischen Amine 4-Aminodiphenyl (ca. 700 mg/kg) und 4-Aminoazobenzol (ca. 140 mg/kg) nachgewiesen.

Literatur

- [1] Die Stoffe, aus denen unsere Kleider sind – Stoffströme in der textilen Bekleidungskette. Deutscher Bundestag, Enquête-Kommission Schutz des Menschen und der Umwelt. Kommissionsdrucksache 12/8a vom 1. März 1993
- [2] Erfassungsaktion „Farbmittel“ und „Hydrazin“. der Sicherheitsschirm (1997) Nr. 2, S. X-XI. Hrsg.: Textil- und Bekleidungs-Berufsgenossenschaft, Augsburg

15 Druckindustrie

15.1 Einleitung

In Veröffentlichungen werden auch Druckereien als Tätigkeitsbereiche genannt, die im Verdacht stehen, Ursache von Erkrankungen der Harnblase oder der ableitenden Harnwege zu sein [1 bis 3]. Hierbei wird jedoch weder hinsichtlich der Art der Druckverfahren noch in Bezug auf die Spezifikation der verwendeten Farbsysteme unterschieden.

Aufgrund der technischen Anforderungen an Druckprodukte wurden in den meisten Druckverfahren stets pigmentierte Farbsysteme eingesetzt. Die Verwendung von Azofarbstoffen kann historisch auf einzelne Anwendungen eingegrenzt werden. Für in Farbsystemen verwendete Azofarbstoffe gilt, dass nur die Azofarbstoffe als krebserzeugend anzusehen sind, die krebserzeugende Amine durch reduktive Azospaltung freisetzen können.

Die Frage nach dem Vorkommen oder der Freisetzung von krebserzeugenden aromatischen Aminen kann daher stets nur in Abhängigkeit von der Betrachtung des zur Anwendung gebrachten Druckverfahrens und unter besonderer Berücksichtigung der in diesem Verfahren verwendeten Farbmittel beantwortet werden.

15.2 Druckverfahren und deren Farbsysteme

Flüssige Druckfarben werden im Illustrationstiefdruck, Flexodruck und Verpackungsdruck eingesetzt. Sie enthalten flüchtige organische Lösemittel und/oder Wasser. Die Trocknung erfolgt durch Verdunsten der Lösemittel. Neben den Farbmitteln, im Vierfarbdruck häufig Pigment Yellow 12 oder 13, Pigment Red 57, Pigment Blue 15 und Pigment Black 7 (Ruß), sind die Pigmente in der Farbe von Bindemitteln auf der Basis von Cellulose oder synthetischen Polymeren umhüllt [4].

Daneben gibt es pastöse bis dickflüssige Druckfarben, die im Buchdruck (einschließlich Zeitungshochdruck) und Offsetdruckverfahren (Bogen- und Rollenoffsetdruck) sowie im Endlosdruck Anwendung finden. Die Pigmente für den Vierfarbdruck entsprechen den zuvor genannten, für Schmuckfarben kommen weitere organische Buntpigmente zum Einsatz. Die Pigmente liegen in der Farbe umhüllt von Bindemitteln (Alkydharze, Öle, kolophoniummodifizierte Harze) vor [5].

Die Hersteller der Druckfarben haben in einer Selbstverpflichtung erklärt, dass Rohstoffe, die als giftig oder krebserzeugend gelten, in den Zubereitungen der Farben keine Verwendung finden [6]. Analoge Betrachtungen gelten für die pigmentierten Siebdruckfarben.

In Europa wurden 2001 für Druckfarben 67 % der organischen Pigmente verwendet. Der größte Anteil bei den Farbstoffen mit 83 % ging in die Textilindustrie.

Definitionen nach DIN 55944:

- Farbmittel: Sammelname für alle farbgebenden Stoffe
- Farbstoff: ein im Anwendungsmedium lösliches organisches Farbmittel
- Pigment: ein im Anwendungsmedium unlösliches anorganisches oder organisches, buntes oder unbuntes Farbmittel.

Die Verwendung der Farbmittel in den Druckfarben ist technologie- und zeitabhängig differenziert zu betrachten.

15.2.1 Farbmittel im Bereich des Buch- und Offsetdrucks

Die in Buch- und Offsetfarben eingesetzten Farbmittel sind und waren nahezu ausnahmslos Pigmente. Einzige Ausnahme bilden die in der Vergangenheit zum Schönen von Schwarzfarben im Zeitungsdruck (Hochdruck) eingesetzten Farbstoffe Kristallviolett (C.I. Basic Violet 3, Triarylmethanfarbstoff), Nigrosin (Dibenzopyrazin) oder Viktoriablau-Base (Triarylmethanfarbstoff). Es handelt sich hierbei nicht um Azofarbstoffe. Mit zunehmender technologischer Entwicklung im Zeitungsdruck sind diese Stoffe wegen ihrer Neigung zum sogenannten Ausbluten und Wandern aus der Produktion verschwunden.

Die organischen Pigmente unterscheidet man je nach chemischem Aufbau der farbgebenden Systeme in verschiedene Pigmentklassen. Deren wichtigste sind im Bereich der Buch- und Offsetdruckfarben

- Monoazo- und Disazo-Pigmente
- polycyclische Pigmente (z. B. Phthalocyanine)
- Triarylmethan-Pigmente (z. B. Pigment Blue 56 = Reflexblau, zum Schönen von Schwarzfarben)

Bei den anorganischen Pigmenten sind im Druckbereich insbesondere Ultramarine $[\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})]\text{SX}$ sowie Eisenblau-pigmente (zum Schönen von Schwarzfarben) und Farbrüße in Verwendung. Für Spezialanwendungen kommen darüber hinaus Effektpigmente, Magnetpigmente u. Ä. zur Anwendung.

15.2.2 Farbmittel in Illustrationstiefdruck, Siebdruck, Flexodruck und Verpackungsdruck

Während Farben für den Illustrationstiefdruck (Herstellen von Katalogen, Magazinen) und Siebdruck (Außenwerbung, Plakate) aufgrund der hohen Anforderungen immer Pigmente enthielten, unterscheiden sich die eingesetzten Farbmittel in Druckfarben für den Flexo- und Verpackungsdruckbereich je nach Jahrzehnt der Verwendung deutlich. Die früher eingesetzte Anilindruckfarbe (siehe auch Kapitel 11 „Bauindustrie“) wurde für Drucke mit geringer Qualitätsanforderung benutzt, z. B. Papiersäcke, Zuckertüten etc. Dabei kamen kationische (basische) Farbstoffe

z. B. folgender Rahmenrezeptur zur Anwendung: Basic Yellow 37, Basic Blue 7, Tannin, Maleinat-Harz, Ethoxypropanol und Ethanol [7].

In einem Fachbuch über Pigmente aus dem Jahr 1960 ist zum Anilindruck ausgeführt, dass dieser neben basischen löslichen Farbstoffen wegen der besseren technologischen Eigenschaften auch zunehmend pigmentierte Druckfarben verwendet [8].

Beim Farbstoff Basic Yellow 37 handelt es sich um Ethylauraminchlorid, beim Farbstoff Basic Blue 7 um einen Triarylmethanfarbstoff. Als weitere Farbstoffe zur Herstellung der in späterer Zeit dann als Flexofarben (für Cellulose-Papiere) bezeichneten Farben werden die Stoffe Basic Yellow 2 (Auramin), Basic Orange 2 (Chrysoidin), Basic Red 1, Basic Red 1:1, Basic Violett 10 (Rhodamin B), Basic Violett 11:1, Basic Violett 1 (Methylviolett), Basic Violett 3 (Kristallviolett), Basic Blue 55, Basic Blue 8, Basic Blue 7, Basic Blue 26 (Viktoriablau B), Solvent Black 5 genannt [9]. Überwiegend handelt es sich hier um Triarylmethanfarbstoffe sowie um Xanthen-Farbstoffe.

Der Farbstoff Basic Yellow 2 (Auramin, Synonym: 4,4'-Carbonimidoylbis(N,N-dimethylanilin) ist nach TRGS 905 als K2, nach EU-Richtlinie als K3 eingestuft. Der Farbstoff Basic Orange 2 (Chrysoidin) ist entsprechend der EU-Richtlinie als K3 eingestuft.

15.3 Pigmente in Druckfarben – Gesamtschau

Nicht jedes Pigment, das in Druckfarben verwendet wird, ist ein Azopigment (siehe oben), Azopigment ist nicht gleich Azopigment (hinsichtlich Struktur, Echtheit, etc.) und nicht jedes Azopigment wird auf der Basis krebserzeugender aromatischer Amine hergestellt.

Typische Vertreter von Azopigmenten in Druckfarben sind

- Monoazo-Pigmente:
Pigment Yellow 1 (Hansa Yellow G), geringe Lösemittlechtheit des Druckproduktes, beständig gegen aliphatische Kohlenwasserstoffe und Alkohole, enthält kein aromatisches Amin der Kategorie 1 oder 2, seit 1909 im Einsatz
- Disazo-Pigmente:
Pigment Yellow 12 (USA), Pigment Yellow 13 (Europa) (Diaryl-Gelb-Pigmente), bessere Lösemittlechtheiten und Beständigkeiten, im Einsatz seit 1935. Aminbasis sind hierbei im Allgemeinen 3,3'-Dichlorbenzidin, 3,3'-Dimethylbenzidin oder 3,3'-Dimethoxybenzidin.
- Naphthol-AS-Pigmente:
(Naphthol AS = Carbonamid aus Anilin und Hydroxynaphtholsäure); Rotpigmente, seit ca. 1920 im Einsatz, typische Vertreter Pigment Red 8, 22, 23
- „Verlackte“ Pigmente:
Salzbildung durch Einführung von Carboxylaten und/oder Sulfonaten in die Diazoniumkomponente, Metallionen von Mn, Ca, Mg, Ba als Gegenionen, bedeutendster Vertreter:

Pigment Red 53:1 (Lackrot), ebenso verlackte BONA-Pigmente (siehe oben), im deutschen Sprachraum BONS, bedeutendste Vertreter: Pigment Red 57:1 (Magenta, Calciumsalz einer sulfonierten Diazokomponente), Pigment Red 48:2.

- Benzimidazol-Pigmente mit Azogruppe:
rot/braun, genügen höchsten Anforderungen, werden nur für hochwertige Druckprodukte eingesetzt und eher selten in Buch- oder Offsetdruckfarben.

Der mengenmäßig größte Anteil verarbeiteter Farbpigmente entfällt auf die vier Grundfarben Gelb, Magenta, Cyan und Schwarz. Schwerpunkt der Verwendung sind für die Skalenfarbe Gelb Diaryl-Gelb-Pigmente und für die Skalenfarbe Magenta vor allem verlackte BONS-Pigmente. Für Cyan kommen Phthalocyanine zum Einsatz. Diese sind ebenso wie das zum Schönen von schwarzen Farben eingesetzte Reflexblau keine Azofarbpigmente. Schwarzpigmente basieren auf Rußen.

15.4 Pigmente in Druckfarben auf der Basis von Aminen der Kategorie 1 oder 2

Es gibt keine Hinweise auf die Verwendung von Azopigmenten auf der Basis von 4-Aminodiphenyl, 2-Naphthylamin und Benzidin in Druckfarben. Aus 4-Chlor-o-toluidin (K1-Amin) wurden einige wenige Pigmente hergestellt (siehe Abschnitt 10.6), von denen Pigment Red 7 auch im Druckfarbenbereich eingesetzt wurde [10; 11]; unbekannt ist, in welchen Druckfarben. Es wurde Mitte der 1980er-Jahre vom Markt genommen. Die übrigen Pigmente auf 4-Chlor-o-toluidin-Basis wurden vor allem zum Färben von Kunststoffen und Textilien eingesetzt.

Bei den Disazopigmenten werden als Diazokomponenten 3,3'-Dichlorbenzidin, 3,3'-Dimethylbenzidin, 3,3'-Dimethoxybenzidin (alles K2-Amine) in zahlreichen Diaryl-Gelb-Pigmenten (Pigment Yellow 12, 13, 14, 17, 55, 63, 83) sowie in einigen Orange-Pigmenten (Pigment Orange 13, 34) verwendet.

15.4.1 Bioverfügbarkeit

Für die Bioverfügbarkeit muss zum einen das Farbmittel in den menschlichen Körper gelangen und zum anderen in Körperflüssigkeiten „löslich“ sein, sodass eine reduktive Spaltung der Azogruppierung erfolgen kann. Prinzipiell kann bei Farbstoffen von einer Bioverfügbarkeit ausgegangen werden und bei Farbpigmenten nicht. In Untersuchungen wurde festgestellt, dass die typischen gelben Azopigmente wie z. B. Pigment Yellow 13 wegen fehlender Bioverfügbarkeit nicht reduktiv gespalten wurden und somit auch keine aromatischen Amine im Urin nachgewiesen werden konnten [12; 13].

Azopigmente sind aufgrund ihrer Unlöslichkeit weder hautgängig (nicht aktiv und nicht passiv) noch ist eine Zersetzung in freie aromatische Amine auf der Haut zu erwarten [14].

15.4.2 Aromatische Amine in Druckfarben – Restgehalte

Entsprechend der Ausschlussliste für Druckfarben und zugehörige Produkte, herausgegeben vom Verband der Druckfarbenindustrie und der Europäischen Printing Ink Association [6], dürfen als Rohstoffe zur Herstellung von Druckfarben insbesondere nicht die Farbstoffe Auramin (Basic Yellow 2), Chrysoidin (Basic Orange 2), Fuchsin (Basic Violett 14), Indulin (Solvent Blue 7), Kresylenbraun (Basic Brown 4) sowie keine löslichen Azofarbstoffe, die im Körper bioverfügbare kanzerogene Amine der Kategorie 1 oder 2 gemäß EG-Richtlinie 67/548/EWG (Anhang VI) freisetzen können, verwendet werden. Die erste vorliegende Ausschlussliste mit gleichem Inhalt, die aromatischen Amine betreffend, stammt aus dem Jahr 1995, die auf bereits existierenden nationalen Empfehlungen der Verbände basierte.

Eine Mitteilung der europäischen Pigmenthersteller, basierend auf einer Publikation der amerikanischen Pigmenthersteller, führt zur Verunreinigung von Pigmenten mit aromatischen Aminen aus, dass diese nur in Spuren vorkommen, bezogen auf die mit K1 eingestuften Amine maximal 10 ppm als Gesamtgehalt [15].

Nach einer Mitteilung der BASF lag der Restgehalt von 3,3'-Dichlorbenzidin im Pigment Yellow 83 bei kleiner 2 ppm (entspricht Nachweisgrenze) [16].

15.5 Gesetzliche Grundlagen für spezielle Anwendungen

In der europäischen Resolution AP (89) I vom 13. September 1989 [17] sind als Reinheitskriterien für Farbmittel, die zum Einfärben von Lebensmittelverpackungen verwendet werden, folgende Kriterien festgelegt: Der Gehalt an primären, nicht sulfonierten aromatischen Aminen, löslich in 1-molarer Salzsäure, muss kleiner 500 ppm sein (berechnet als Anilin). Für Benzidin, 2-Naphthylamin und 4-Aminodiphenyl gilt als Summenparameter oder einzeln der Grenzwert von 10 ppm. Für sulfonierte aromatische Amine muss ein Grenzwert von 500 ppm, berechnet als Anilinsulfonsäure, unterschritten werden.

Lebensmittelverpackungen unterliegen der Rahmenverordnung 1935/2004/EG, konkretisiert in der Richtlinie 2002/72/EG. Diese Verordnungen wurden in deutsches Recht überführt. Die in den §§ 30 und 31 des Lebensmittel- und Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuchs (LFBG) allgemein gehaltenen Reinheitsanforderungen sind in der Bedarfsgegenständeverordnung (BedGgstV) näher konkretisiert. Die Regelungen gelten auch für Bedarfsgegenstände wie z. B. Servietten, Taschentücher, Toilettenpapier etc., bei denen ein kurzzeitiger Hautkontakt gegeben ist.

Die Amine Benzidin, 2-Naphthylamin und 4-Aminodiphenyl dürfen in Deutschland nicht zur Herstellung von Farbmitteln zur Einfärbung von Bedarfsgegenständen verwendet werden (ChemVerbotsV).

Bedarfsgegenstände, die mit Azopigmenten „gefärbt“ sind, bei denen die „verbotenen“ Amine mit der amtlichen Prüfmethode

grundsätzlich nachgewiesen werden (unter „verbotenen Aminen“ werden hierbei die Stoffe der Kategorien 1 und 2 verstanden), durften nur noch bis zum 31. März 1998 hergestellt und eingeführt und bis zum 30. September 1998 vermarktet werden. Dies betrifft beispielsweise die Rotpigmente Pigment Red 8, Pigment Red 22, Pigment Red 23 und Pigment Red 38. Während Pigment Red 38 ausschließlich zum Einfärben von Kunststoffen eingesetzt wird, wurden Pigment Red 22 und 23 gelegentlich und Pigment Red 8 häufiger in Buch- oder Offsetfarben verwendet. Die im Buchdruck- oder Offsetdruckverfahren hergestellten Produkte fallen üblicherweise nicht unter die genannte Verordnung, da das Kriterium „nicht nur vorübergehender Kontakt mit dem menschlichen Körper“ nicht zutrifft.

15.6 Echtheit und Stabilität von Pigmenten

15.6.1 Thermostabilität

Diarylpigmente können bei Temperaturen von 200 bis 240 °C in das Ausgangsamin 3,3'-Dichlorbenzidin (Kategorie 2) gespalten werden [18]. Dies kann bei der Kunststoffeffärbung zu Problemen führen (siehe hierzu auch Abschnitt 3.7 „Azopigmente“). Beim Bedrucken von Papier und Kunststoffen werden solche Temperaturen nicht erreicht, sodass die thermische Zersetzung der Diarylpigmente hier ausgeschlossen werden kann.

15.6.2 Lösemittlechtheit von Pigmenten und Druckfarbenfilmen

Bei den in Druckfarben eingesetzten Pigmenten kommen weitere Randbedingungen hinzu, insbesondere die Wechselwirkung zwischen Pigmenten in Druckfarben und den beim Reinigungsprozess der Druckmaschinen verwendeten Lösemittel:

- Prüfmethode am Pigment

Zur Bestimmung der Lösemittlechtheit des Pigments im jeweiligen Lösemittel wird nach Aufschlännen des Pigments das Filtrat (nach 24 h) nach DIN 54 002 unter Zugrundelegung einer Echtheitsskala beurteilt (Stufen 1 bis 5). Die Stufe 5 bedeutet „im Lösemittel unlöslich“. So wurden exemplarisch bei der früheren Fa. Siegle Druckfarben, Stuttgart, die Echtheitsprüfungen in folgenden Lösemittelgruppen vorgenommen: Wasser, Alkohole, Ketone, Ester, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Weichmacher und Leinöl. Hierbei wurde die Löslichkeit der drei Skalenpigmente Cyan, Magenta und Gelb (siehe auch unten) in chlorierten Kohlenwasserstoffen bestimmt. Das Ergebnis ist ein Wert 4 bis 5 bei allen drei Pigmenten.

- Prüfmethode am Druckprodukt: „Lacklösemittlechtheit oder Überlackierbarkeit“

Die Beständigkeit des Druckfarbenfilms gegen handelsübliche Lacklösemittel ist notwendig, wenn der Druck beispielsweise mit Spiritus- oder Nitrolacken überlackiert oder mit Folie kaschiert wird (Überprüfung der Migration, sog. „Bluten“). In DIN 16524 wird ein nach DIN 16529 hergestellter Druck im Reagenzglas

mit dem Lösemittel oder Lösemittelgemisch 5 min bei 20 °C eingeweicht. Geprüft werden die Kolorierung des Lösemittels im Reagenzglas sowie der Farbton des Druckes danach. Lösemittel ist hier Ethanol oder ein Gemisch von Ethylacetat (30 %), Ethylglykol (10 %), Aceton (10 %), Ethanol (30 %) und Toluol (20 %).

Aufgrund der vorliegenden Informationen ist davon auszugehen, dass die Pigmente gegenüber den jeweiligen Lösemitteln incl. der zur Anwendung gebrachten Farblöser gute Echtheiten aufwiesen. Grundsätzlich muss vor der Möglichkeit des Lösen eines Pigmentes zunächst das Lösen des Bindemittels (welches das Pigment umhüllt) erfolgen.

15.7 Vorkommen aromatischer Amine in Hilfsstoffen in der Druckindustrie

15.7.1 Eingefärbte Waschmittel

Zur besseren Unterscheidung und als Marketinginstrument wurden teilweise Benzin- und Halogenkohlenwasserstoffe mit Farbstoffen eingefärbt. Die Konzentration der Farbstoffe im Waschmittel betrug üblicherweise 3 ppm. Verwendet wurden dabei Solvent Farbstoffe wie C.I. Solvent Yellow 16, C.I. Solvent Blue 63, C.I. Solvent Blue 78 oder C. I. Solvent Red 24. Der letztgenannte Farbstoff, der bis Ende der 1980er-Jahre verwendet wurde, kann bei reduktiver Spaltung o-Toluidin freisetzen. Vor dem Hintergrund der geringen Konzentration des Farbstoffs, der notwendigen Spaltung des Farbstoffs in o-Toluidin und der dann im Vergleich zu 4-Aminobiphenyl, 2-Naphthylamin und Benzidin äußerst geringen kanzerogenen Wirkung von o-Toluidin ist insgesamt in der Vergangenheit von keiner Gefährdung für Anwender derart gefärbter Waschmittel auszugehen [14].

15.7.2 Spezialprodukte zur Gummituchregenerierung

Bei Gummituchregenerierern handelt es sich um Lösemittelzubereitungen, die zum Auffrischen des Gummituchs verwendet wurden. Diese Lösemittel wurden auf einen Putzlappen aufgebracht, mit dem das Gummituch oder einzelne Stellen des Gummituchs abgerieben wurden. In der Regel erfolgte die Verwendung sparsam (auch aus Preisgründen) und je nach Betrieb und Anwender einmal pro Schicht oder ein- bis zweimal in der Woche. Inhaltsstoffe waren in den 1960er- bis 1980er-Jahren je nach Hersteller und Zeitraum vor allem Halogenkohlenwasserstoffe (Dichlormethan, Chloroform), niedrig siedende Benzinkohlenwasserstoffe, Aceton oder Ethanol. Oft war den Zubereitungen auch ein Zusatz von meist 0,3 Gew.-% eines Alterungsschutzmittels für Gummi beigelegt. Hierbei handelte es sich oft, aber nicht immer, um N-Phenyl-2-naphthylamin (Handelsbezeichnung z. B. Vulkanox PBN, Fa. Bayer). N-Phenyl-2-naphthylamin konnte nach Angaben der Fa. Bayer bis Anfang der 1970er-Jahre mit maximal 20 ppm 2-Naphthylamin verunreinigt gewesen sein. Seit mindestens 1975 ist keine Verunreinigung mehr enthalten gewesen [19].

In Veröffentlichungen wird auch eine Verstoffwechslung (Dephenylierungsrate 0,5 bis 1 %) von in den Körper inhalativ (Staub) oder oral aufgenommenem N-Phenyl-2-naphthylamin (P2NA) zum krebserzeugendem 2-Naphthylamin beschrieben

[20; 21]. Bisher ging man davon aus, dass P2NA nicht über die Haut aufgenommen werden kann [22; 23]. In neueren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass *in vitro* (Modellversuche im Labor mit Schweinehaut) eine geringe Aufnahme über die Haut stattfindet. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass sich P2NA auch in der Haut anreichert [24]. Die direkte Übertragung der Ergebnisse auf die tatsächliche Situation *in vivo* (lebender Organismus) wird von den ausführenden Wissenschaftlern jedoch als schwierig angesehen und wird im Rahmen weiterer Forschungsaktivitäten untersucht [25].

15.8 Zusammenfassung

Drucker oder Druckhelfer waren bei dem Umgang mit Farben, die organische Buntpigmente enthielten, nach dem heutigen Stand der Kenntnisse sowohl heute als auch in der Vergangenheit nicht gegenüber krebserzeugenden aromatischen Aminen exponiert. Dies trifft auf die weit überwiegende Anzahl von Druckverfahren und hier insbesondere den Buch-, Offset-, Sieb- und Illustrationstiefdruck zu, da stets pigmentierte Farbsysteme Verwendung fanden.

Bei der historischen Verwendung von Farbstoffsystemen ist eine Einzelfallprüfung zur Ermittlung der individuellen Gegebenheiten unerlässlich.

Neben den Druckfarben sind auch Druckhilfsstoffe zu berücksichtigen, wobei hier, wie auch bei den Farbstoffen, Aspekte des Hautkontakts zu beachten sind [14].

Literatur

- [1] Blasenkrebs – Ein Ratgeber für Betroffene, Angehörige und Interessierte. Hrsg.: Deutsche Krebshilfe e. V., Bonn 2008
- [2] *Norpoth, K.; Weitowitz, H.-J.*: Beruflich verursachte Tumoren. Deutscher Ärzte Verlag, Köln 1994
- [3] *Myslak, Z. W.; Bolt, H. M.*: Berufliche Exposition gegenüber Azofarbstoffen und Harnblasenrisiko. Zbl. Arbeitsmed. 38 (1988), S. 310-321
- [4] Merkblatt: Flüssige Druckfarben. Ausg. 10/2007. Hrsg.: Fachgruppe Druckfarben im Verband der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie, Frankfurt am Main 2007. www.druckfarben-vdl.de
- [5] Merkblatt: Pastöse bis dickflüssige Druckfarben. Ausg. 10/2007. Hrsg.: Fachgruppe Druckfarben im Verband der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie, Frankfurt am Main 2007. www.druckfarben-vdl.de
- [6] Ausschlussliste, Ausgabe Oktober 2006, www.vdmi.de bzw. www.eupia.org
- [7] *Zorll, U.*: Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben. Georg Thieme, Stuttgart 1998

- [8] *Knittel, H.*: Pigmente – Herstellung, Eigenschaften, Anwendung. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1960, S. 702
- [9] Mitteilung der Fa. BASF, 1999
- [10] *Herbst, W.; Hunger, K.*: Industrial organic pigments. Wiley VCH, Weinheim 1997
- [11] Mitteilung der Fa. BASF, 1996
- [12] *Sagelsdorff, P.; Haenggi, R.; Heuberger, B.; Joppich-Kuhn, R.; Jung, R.; Weideli, H. J.; Joppich, M.*: Lack of bioavailability of dichlorobenzidine from diarylide azo pigments: molecular dosimetry for hemoglobin and DNA adducts. *Carcinogenesis* 17 (1996) Nr. 3, S. 507-514
- [13] *Golka, K.; Kopps, S.; Myslak, Z. W.*: Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability. *Toxicol. Lett.* 151 (2004) Nr. 1, S. 203-210
- [14] Azofarbstoffe und deren Hautgängigkeit beim Menschen. BGFA-Report 2. Hrsg.: BGFA – Forschungsinstitut für Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Institut der Ruhr-Universität Bochum, 2009
- [15] Safe Handling of Pigments. Hrsg.: British Colour Makers' Association (BCMA), Ecological and Toxicological Association of Dyes and organic Pigments Manufacturers (ETAD), Verband der Mineralfarbenindustrie (VdMi), Syndicat des Fabricants d'Emaux, Pigments, Sels et Oxydes Métalliques (EPSOM), 1995. www.vdmi.de/files/SAF-P-DE.pdf
- [16] Mitteilung der Fa. BASF, 1995
- [17] Council of Europe, Committee of Ministers Resolution AP (89) I: On the Use of Colourants in Plastic Materials Coming in Contact with Food (13.9.1989)
- [18] *Az, R.; Dewald, B.; Schmaitmann, D.*: Pigment decomposition in polymers in applications at elevated temperatures. *Dyes Pigm.* 15 (1991), S. 1-14
- [19] *Korallus, U.*: Tumoren der Harnwege bei Beschäftigten in der Deutschen Gummiindustrie – ein arbeitsmedizinisches Altlastenproblem. *Zbl. Arbeitsmed.* 48 (1998), S. 266-274
- [20] *Weiss, T.; Brüning, T.; Bolt, H. M.*: Dephenylation of the rubber chemical N-Phenyl-2-naphthylamine to carcinogenic 2-naphthylamine: A classical problem revisited. *Crit. Rev. Toxicol.* 37 (2007), S. 553-566
- [21] *Weiss, T.; Bolt, H. M.; Schlüter, G.; Koslitz, S.; Taeger, D.; Welge, P.; Brüning, T.*: Metabolic dephenylation of the rubber antioxidant N-phenyl-2-naphthylamine to carcinogenic 2-naphthylamine in rats. *Arch. Toxicol.* 87 (2013), S. 1265-1272
- [22] *Lüersen, L.; Wellner, T.; Angerer, J.; Drexler, H.; Korinth, G.*: Investigation of the penetration of aromatic amines through the human skin in vitro. International Conference on Occupational and Environmental Exposures of Skin to Chemicals (OEESC), Stockholm, Schweden 2005
- [23] *Lüersen, L.; Wellner, T.; Koch, H. M.; Angerer, J.; Drexler, H.; Korinth, G.*: Penetration of β -naphthylamine and o-toluidine through human skin in vitro. *Arch. Toxicol.* 80 (2006), S. 644-646
- [24] Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Dermale Penetration und Absorption von N-Phenyl-2-naphthylamin in vitro und dessen Beeinflussung durch Dichlormethan“. Projektnehmer: Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Institut der Ruhr-Universität Bochum (IPA), 2013
- [25] Mitteilung Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Institut der Ruhr-Universität Bochum (IPA), 2014

16 Lederindustrie

Aromatische Amine und Azofarbstoffe werden in folgenden Arbeitsbereichen der Lederindustrie und verwandten Gewerbezweigen eingesetzt:

- Färben von Leder und Rauchwaren
- Beizen von Holz in der Polstermöbelindustrie
- Herstellung von technischen Artikeln aus Gummi und Kunststoffen

Das Auftreten von Berufskrankheiten sowie Gefährdungen des Endverbrauchers durch aromatische Amine sind schon lange bekannt. Bereits 1894 gab es Hinweise auf „*sehr unangenehme Hautaffektionen*“ beim Einsatz von p-Phenylendiamin [1]. 1895 wurde das gehäufte Auftreten von Blasenkrebs bei Arbeitern beobachtet, die Fuchsin herstellten, ein aromatisches Amin vom Triarylmethantyp [2]. 1898 fand in Paris eine Konferenz über unschädliche Ersatzstoffe für p-Phenylendiamin statt [1].

Heute regeln Vorschriften zum Arbeitsschutz und zum Verbraucherschutz den Einsatz aromatischer Amine. Im Bereich des Arbeitsschutzes sind dies die Gefahrstoffverordnung und Chemikalienverbotsverordnung, im Verbraucherschutz die Bedarfsgegenständeverordnung. Die zum Teil komplizierte Rechtslage, die einen mühsamen und langen Weg zum Schutz von Arbeitnehmern und Verbrauchern aufzeigt, ist weiter unten am Beispiel der Azofarbstoffe näher ausgeführt. Im Folgenden werden die oben genannten Arbeitsbereiche näher dargestellt. Abschließend wird auf die Ermittlung bei angezeigten Berufskrankheiten eingegangen.

16.1 Leder und Rauchwaren

Aromatische Amine und daraus hergestellte Farbstoffe setzt man zur Färbung von Leder und Rauchwaren bei folgenden Arbeitsgängen ein:

- Färben von Leder mit Azofarbstoffen
- Herstellung von Anilinleder mit „klassischen“ Anilinfarben
- Färben von Rauchwaren mit Oxidationsfarbstoffen

Diese drei Farbgebungsverfahren unterscheiden sich in ihrer Chemie wesentlich, die verwendeten handwerklichen und industriellen Verfahren sind jedoch weitgehend identisch.

16.1.1 Lederfärbung mit Azofarbstoffen

Azofarbstoffe werden mit am häufigsten zur Färbung von Leder eingesetzt. Die krebserzeugende Wirkung einzelner Azofarbstoffe war schon recht früh bekannt. Hierzu gehörte Buttergelb (krebserzeugende Wirkung seit 1930 bekannt) oder Orange G (krebserzeugende Wirkung seit 1950 bekannt).

Bei Aufnahme von Azofarbstoffen erfolgt im Organismus eine Rückspaltung zu aromatischen Aminen. Einige dieser Amine sind krebserzeugend und bestimmen daher auch die Wirkung des korrespondierenden Farbstoffs.

Die Färbung von Leder mit Azofarbstoffen geschieht mit den unter Abschnitt 16.1.4 beschriebenen Verfahren. Im Folgenden wird auf die komplizierte Rechtslage eingegangen, die einer der Gründe dafür ist, dass es erst ab 2000 zu einem deutlichen Rückgang belasteter Leder im Handel kam.

1988 empfahl die MAK-Kommission, Azofarbstoffe, die kanzerogene Amine abspalten können, so zu handhaben wie die entsprechenden Amine. Danach wurde der Einsatz dieser Farbstoffe vermehrt in der Öffentlichkeit diskutiert. Die 1993 veröffentlichte TRGS 614 „Verwendungsbeschränkungen für Azofarbstoffe, die in krebserzeugende Amine gespalten werden können“ sprach lediglich eine „Empfehlung“ gegen den Einsatz dieser Verbindungen aus. In der revidierten Fassung von 2001 wurde diese in ein Verbot umgewandelt.

Die zweite Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung vom 15. Juni 1994 betraf Bedarfsgegenstände, die mehr als nur zeitweilig mit der Haut in Berührung kommen, insbesondere Textilien und Leder. Danach war zum 30. Juni 1995 die Herstellung und zum 31. Dezember 1995 das Anbieten und Verkaufen (Inverkehrbringen) von Leder verboten, wenn es mit Azofarbstoffen auf der Basis bestimmter krebserzeugender Amine hergestellt wurden, die in einer Liste veröffentlicht wurden. Diese Liste war nicht vollständig und enthielt nicht die krebserzeugenden Amine p-Aminoazobenzol und o-Anisidin. Somit konnte Leder, das mit Azofarbstoffen auf der Basis dieser Amine gefärbt war, weiter hergestellt und vermarktet werden.

Die Industrie setzte die neuen Regelungen nur schleppend um. Da Gerbereien eine große Anzahl unterschiedlicher Farbstoffe – auch Altbestände mit unzureichender Kennzeichnung – lagerten, wurde im Vollzug auf die genaue Überprüfung der Farbstoffe, die eine manuelle Überprüfung aller Sicherheitsdatenblätter und Altbestände erfordert hätte, in der Regel verzichtet.

Mit der vierten und fünften Änderungsverordnung vom 20. Juli 1995 und 7. April 1997 ging man soweit, Übergangsregelungen für den Handel zu verlängern. Die Herstellung und der Import war bis zum 31. März 1996 gestattet, der Abverkauf ab Lager sogar bis zum 31. Dezember 1998 erlaubt [3]. Im Jahr 2002 erfolgte die europaweite Harmonisierung der Bestimmungen in Form der Richtlinie 2002/61/EG (seit 2009 über die REACH-Verordnung Anhang XVII).

Bis Mitte der 1990er-Jahre wurden bei Untersuchungen von Leder immer wieder bedenkliche Konzentrationen krebserzeugender Azofarbstoffe gefunden, insbesondere bei importierten Arbeitshandschuhen [4]. Neuere Untersuchungen zeigen einen Rückgang belasteter Leder [5 bis 7].

16.1.2 Anilinfarben und Anilinleder

Nach der Entdeckung von Anilinrot (Fuchsin) im Jahr 1858 begann die breite Verwendung von Anilinfarben, neben der Färbung von Lebensmitteln (Wurst, Konfitüre, Wein) unter anderem auch zum Färben von Leder. Anilinfarbstoffe sind mäßig wasserlösliche Farbstoffe vom Triarylmethantyp (vgl. Abbildung 10.10). Ihre Herstellung aus Anilin und verwandten Verbindungen war einfach und kostengünstig.

Beim Einsatz von Anilinfarbstoffen erfolgt eine „Durchfärbung“ des Leders und die natürliche Oberflächenstruktur, das sogenannte „Narbenbild“ bleibt erhalten. Mit der Zeit änderte sich auch der Wortsinn von „Anilinleder“ und „Anilinfarbe“. Heute versteht man unter Anilinleder ein kaum zugerichtetes durchgefärbtes Leder mit erkennbaren Narben. Auch der Begriff Anilinfarbe wird heute unabhängig von der chemischen Zusammensetzung rein anwendungsbezogen für alle wasserlöslichen Farben zur Herstellung dieser Leder verwendet.

Fuchsin wird heute nicht mehr als Farbstoff verwendet. Andere Anilinfarben wie Kristallviolett werden dagegen bis heute eingesetzt. Sie sind in der Regel als gesundheitsschädlich eingestuft. Die mangelnde Lichtechtheit ist ein Nachteil der mit den klassischen Anilinfarben gefärbten Leder. Anilinleder gelten als empfindlich und pflegeintensiv, sodass der Marktanteil von Anilinfarben klein ist.

16.1.3 Färben von Rauchwaren mit Oxidationsfarbstoffen

Verschiedene aromatische Amine verwendet man zum Färben mit Oxidationsfarbstoffen. Der Farbstoff bildet sich dabei auf der Faser durch Oxidation des dort aufgetragenen Amins. Als aromatische Amine dienen Anilin, Phenylendiamin, Aminophenol und verwandte Verbindungen. Das Verfahren wird heute noch zur Färbung von Rauchwaren genutzt und ist vom Prinzip her mit dem in Abschnitt 17.1 für das Friseurhandwerk beschriebenen Verfahren identisch. Zur Färbung von Leder fand das Oxidationsverfahren äußerst selten Anwendung und vermutlich nur bis Ende der 1950er-Jahre.

Die sensibilisierenden Eigenschaften dieser Amine sowie der bei der Oxidation entstehenden Zwischenprodukte waren schon früh bekannt. Auch Todesfälle infolge anaphylaktischen Schocks durch p-Phenylendiamin wurden bis Ende der 1930er-Jahre bekannt. Aufgrund der stark hautschädigenden Wirkung der Mischungen wurden beim Färben von Rauchwaren generell Chemikalienschutzhandschuhe getragen. Eine typische Rezeptur für einen Bürstenauftrag enthält Konzentrationen von etwa 50 g Amin in Form des Hydrochlorids und 20 g Kaliumchlorat/l zusammen mit weiteren Hilfsstoffen.

Der Gesetzgeber hat bis heute den Hautkontakt mit dem hoch allergenen p-Phenylendiamin in der Kosmetikverordnung erlaubt. Damit ist dessen Einsatz natürlich auch zum Färben von Rauchwaren zulässig. Trotzdem rät die frühere Lederindustrie-Berufsgenossenschaft (heute: BG RCI) vom Einsatz dieser Verbindungen ab, da sich ein gelegentlicher unbeabsichtigter Hautkontakt bei handwerklichen Tätigkeiten nicht vermeiden lässt.

16.1.4 Verfahren und Technologien

Zum Färben von Leder und Rauchwaren stehen folgende Verfahren zur Verfügung:

- Ausfärben mit der Bürste
- Tauchverfahren
- Färben in der Haspel oder im Fass
- Spritzverfahren
- Gießverfahren/Rollcoater

Beim Ausfärben mit der Bürste werden meist mäßig wasserlösliche Farbstoffe verwendet. Zur Erhöhung der Wasserlöslichkeit werden die Lösungen erwärmt. Sie werden mit der Handbürste mehrmals auf das Leder aufgetragen.

Beim Tauchverfahren durchläuft das Leder verschiedene Farbbäder in Gruben oder Mulden. Da bezogen auf die Ledermenge erhebliche Mengen Farbstoff verbraucht und nach Verwendung als „Restflotte“ in den Bädern verbleiben, ist das Verfahren extrem unwirtschaftlich und wurde bereits in den 1960er-Jahren kaum mehr eingesetzt. Eine Wiederbelebung erfolgte durch das Foulard-Verfahren. Dieses nach dem Löschblatteffekt arbeitende Verfahren mit gleichzeitiger Abwelkung gestattet einen effizienteren Farbstoffeinsatz und kommt der heute angestrebten industriellen Bandstraßenzurichtung entgegen [8].

Das Färben in der Haspel oder mit dem Fass ist das am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Färbung von Leder. Man lässt üblicherweise die „Flotte“ einige Minuten vorlaufen, dosiert über die Hohlachse der Fässer ein Farbstoffkonzentrat oder Pulver zu und walkt, bis die Lösung klar und die Leder durchgefärbt sind.

Das Spritzverfahren wird eingesetzt, wenn das Leder nur einseitig eingefärbt werden soll oder aber lackiert wird. Hierbei werden Spritzstände, Spritzkabinen und heute vorwiegend automatische, eingehauste und abgesaugte Spritzanlagen mit Bandzuführung verwendet. Mit dem Gießverfahren/Rollcoater, das zur automatischen Beschichtung von Leder verwendet wird, können Leder einen Deckfarbenauftrag erhalten.

16.1.5 Expositionsszenarien am Beispiel Leder

Ein direkter Hautkontakt mit Farbstoffen oder ihren Lösungen ist bei folgenden Arbeitsgängen in der Lederherstellung gegeben:

- Verwiegen und Dosieren von Farbstoffen
- Ansetzen von Farbstofflösungen
- Bürstverfahren
- Ausräumen der gefärbten Leder aus Fässern
- Reinigungs- und Rüstarbeiten
- halboffene Spritzstände

Eine Aufnahme von Farbstoffen über die Atemwege ist bei Arbeiten an halboffenen Spritzständen möglich.

Farbstoffe und ihre konzentrierten Lösungen verfärben Haut und Kleidung enorm. Aus diesem Grund wurden Farbstoffexpositionen auch schon früher möglichst vermieden. So war beim Bürstverfahren oder beim Ausräumen gefärbter Leder der Einsatz von

Schutzhandschuhen obligatorisch. Allerdings trat ein regelmäßiger, aber geringer Hautkontakt durch gelegentliche Spritzer und Tropfen, unabsichtliches Verschütten oder das Umschlagen glitschiger Häute auf. Hierbei ist zu beachten, dass sich diese gelegentlichen Expositionen durch die jahrelange Tätigkeit an diesen Arbeitsplätzen akkumulieren.

Seit Ende der 1990er-Jahre hat die zunehmende Automatisierung früher typische Expositionsszenarien verändert und entschärft. So sind halboffene Spritzstände bei industrieller Produktion nicht mehr üblich und ein Prozessleitsystem kann die Dosierung von Farbstofflösungen vollautomatisch steuern.

16.2 Holzbeizen in der Polstermöbelindustrie

Zur Farbgebung von Holz in der Polstermöbelindustrie dienen Holzbeizen. Man unterscheidet Pulverbeizen, die vor Gebrauch in Wasser aufgelöst werden, oder aber Konzentrate auf Wasser-, Wasser-Alkohol- oder Lösemittelbasis. In den 1950er- und 1960er-Jahren wurden hierbei auch Azofarbstoffe auf der Basis krebserzeugender Amine in den Beizen verwendet. Wie bei der Färbung von Leder (vgl. Abschnitt 16.1.1) kann nicht ausgeschlossen werden, dass Übergangs- und Ausnahmeregelungen zur Verwendung einiger krebserzeugender Azofarbstoffe in späteren Zeiträumen führten.

Die Beizen werden mit Schwamm, Pinsel oder Ballen sowie im Spritz- und Tauchverfahren eingesetzt. Bei diesen Verfahren sowie beim Ansetzen der Lösungen aus Pulverbeizen ist Hautkontakt mit den Farbstoffen möglich, beim Spritzverfahren auch die Aufnahme über die Lunge. Verfahren, Rezepturen und Messungen sind in Abschnitt 12.2 näher beschrieben.

16.3 Aromatische Amine bei der Herstellung von Gummi und Kunststoff

Zum Zuständigkeitsbereich der früheren Lederindustrie-BG, heute BG RCI, gehören auch Unternehmen, die ursprünglich Leder verarbeitende Betriebe waren und heute technische Artikel, Folien, Bodenbeläge und Fahrzeugkomponenten aus Gummi und Kunststoff herstellen. Diese Branchen setzen aromatische Amine als Alterungsschutzmittel ein. Früher gehörten dazu Derivate von 1- und 2-Naphthylamin [9]. Diese Verbindungen enthielten zum Teil die korrespondierenden Amine als Verunreinigung. Ein bekanntes Beispiel ist das Alterungsschutzmittel PBN (N-Phenyl-2-naphthylamin), das sich vom krebserzeugenden 2-Naphthylamin ableitet. Technisches PBN enthielt 2-Naphthylamin als Verunreinigung, zusätzlich wird dieses Amin auch im Körper in geringem Umfang freigesetzt [10]. Zur krebserzeugenden Wirkung von PBN selbst liegen Studien mit unterschiedlichen Ergebnissen vor [11; 12].

Heute werden als Alterungsschutzmittel Abkömmlinge des p-Phenylendiamins eingesetzt, bei denen die Aminogruppen zusätzliche Alkyl- oder Phenylreste tragen, sowie Verbindungen

des Diphenylamintyps. Die Verbindungen sind detailliert in Abschnitt 8.2 „Aromatische Amine in Alterungsschutzmitteln“ beschrieben. Für einige dieser Stoffe wurden allergische Kontaktzeme bekannt [13].

Expositionen treten vor allem in Verwiegestationen und Ansatzräumen auf, bei denen rezepturbezogenen Chemikalienmischungen zusammengestellt werden. Hier liegen die Zusatzstoffe noch in hoch konzentrierter Form vor, sodass Arbeitnehmer durch Hautkontakt oder Pulverstäube exponiert sein können. Beim Vulkanisieren (Gummi) oder der heißen Verarbeitung von Kunststoffmischungen (Extruder, Kalander) und der damit verbundenen Erhöhung des Dampfdrucks können diese Verbindungen in die Atemluft gelangen. Da für die Alterungsschutzmittel keine Grenzwerte festgelegt wurden, bleiben sie bei Messungen unberücksichtigt.

Zu den präventiven Maßnahmen für die Verwiegebereiche gehören u. A. das Verbot von Essen und Trinken, die Einrichtung abgetrennter Bereiche für Trinkpausen, die Verwendung staubarmer Produkte, die Installation von Personen-Entstaubungseinrichtungen, der Einsatz von Beuteln als „verlorene Packung“, der regelmäßige Wechsel verschmutzter Arbeitskleidung, die Reinigung der Arbeitsbereiche sowie eine wirksame Absaugtechnik.

16.4 Arbeitsplatzmessungen

Für die meisten der oben genannten Farbstoffe oder Prozesschemikalien sind keine Luftgrenzwerte festgelegt; daher wurden für sie auch keine speziellen Messungen durchgeführt.

Der Grund für die fehlenden Grenzwerte liegt bei den Farbstoffen auch darin, dass diese Verbindungen oft als Lösung verarbeitet werden, kaum flüchtig sind und der Hautkontakt im Vordergrund der Gefährdungen steht. Luftmessungen sind daher nicht sinnvoll. Bei Verarbeitung im Sprühverfahren muss die Lungengängigkeit der Aerosolnebel berücksichtigt werden. Messungen für Aerosole dieser Art werden in der arbeitsmedizinischen Forschung eingesetzt und stehen noch nicht im Routineverfahren zu Verfügung.

Bei der Verwiegung von Farbstoffen und Prozesschemikalien in Farbküchen und Ansatzräumen wird eine breite Palette unterschiedlicher Verbindungen verarbeitet, sodass in der Regel eine Mischexposition durch Stäube vorliegt. Für alveolengängige und einatembare Stäube liegen Grenzwerte vor. In Gerbereien wurden in der Vergangenheit 97 Messungen vorgenommen, sieben davon in Arbeitsbereichen mit manuellen Verwiege- und Abfüllbereichen. Hierbei wurde 1995 für Feinstaub (A-Staub-Fraktion) eine Spitzenexposition von 4 mg/m^3 festgestellt. Alle weiteren sechs Messergebnisse lagen unter den Grenzwerten für A-Staub (3 mg/m^3) und E-Staub (10 mg/m^3) bzw. unter der Nachweisgrenze.

Des Weiteren wurden Messungen für Anilin, p-Phenylendiamin und andere aromatische Amine durchgeführt, um eine mögliche Freisetzung dieser Verbindungen bei Heißbeschichtungen sowie aus Gummi- und Kunststoffprodukten zu überprüfen, wobei meist Werte unter der Nachweisgrenze gefunden wurden.

Die Analyse von Azofarbstoffen in Materialproben spielt im BK-Ermittlungsverfahren eine Rolle, wenn im Einzelfall die hergestellten Leder noch zur Verfügung stehen. Sie wird bei Leder in Anlehnung an DIN 53316 bzw. die neuere Norm CEN/ISO/TS 17234 durchgeführt.

16.5 Ermittlung bei angezeigten Berufskrankheiten

Die Einstufung vieler aromatischer Amine als sensibilisierende Verbindungen weist bereits auf mögliche allergische Erkrankungen exponierter Personen hin. Allergische Symptome treten zeitnah zur Exposition auf. Im Idealfall werden die betrieblichen Ansprechpartner wie die Sicherheitsfachkraft und der Betriebsarzt frühzeitig aktiv(iert), um eine Exposition durch zusätzliche Maßnahmen zu beseitigen. Geschieht dies, heilt ein allergisches Kontaktekzem in der Regel ab und die Ausbildung einer Berufskrankheit kann verhindert werden.

In anderen Fällen, wie bei schweren oder wiederholt rückfälligen Hauterkrankungen, die eine weitere Tätigkeit nicht mehr zulassen, liegt eine Berufskrankheit vor (BK-Ziffer 5101). Durch die Zeitnähe zwischen Exposition und Erkrankung lassen sich Art und Umfang der Exposition gegenüber aromatischen Aminen relativ einfach feststellen. Dieser Nachweis ist neben dem dazugehörigen Krankheitsbild Voraussetzung für die Anerkennung der Berufskrankheit durch die Unfallversicherungsträger.

Bei Krebserkrankungen ist diese Situation jedoch nicht gegeben. Denn zwischen der Einwirkung von aromatischen Aminen und der Ausbildung einer Berufskrankheit liegt typischerweise eine längere Latenzzeit, die bis zu mehreren Jahrzehnten betragen kann. Dies ist für die durch einige aromatische Amine ausgelösten „Urothelkarzinome“ bekannt. Es handelt sich dabei um Tumore, die von der Schleimhaut der Harnblase ausgehen, wobei Blasen- und Nierenkrebs dominieren. Urothelkarzinome wurden zusammen mit entzündlichen Veränderungen der ableitenden Harnwege als Berufskrankheit (BK-Ziffer 1301) in die Berufskrankheiten-Verordnung übernommen. Für lange zurückliegende Zeiträume können die Erkrankten zwar Tätigkeiten noch sehr detailliert beschreiben und für die Beschäftigungszeiträume liegen vielfach Daten aus anderen Unterlagen vor. Doch die Identität und Mengen der eingesetzten Gefahrstoffe bleiben oft unklar.

Zwar hat der Gesetzgeber dem Arbeitgeber Informations- und Dokumentationspflichten nach der Gefahrstoffverordnung auferlegt, doch da die Lederindustrie einen dramatischen Rückgang der Zahl der Betriebe erfahren hat, sind diese Daten oft zusammen mit den Betrieben „untergegangen“. Zum anderen wurden und werden diese Dokumentationspflichten nur unzureichend erfüllt.

Für den Erkrankten bedeutet dies Nachteile, da die Einwirkungen nicht nachgewiesen werden können. In solchen Fällen müssen weitere Informationsquellen ausgeschöpft werden. Dies umfasst die Betriebsakten, technische Monografien (Hand- und Lehrbücher sowie technische Lexika), Unterlagen der Chemikalienhersteller (Sicherheitsdatenblätter, Verkaufsunterlagen,

technische Merkblätter), die Ermittlung und Befragung ehemaliger Betriebsangehöriger und die Anfrage bei Lehr- und Forschungseinrichtungen.

Alle Informationen werden dann zu einer Gesamtschau zusammengeführt und verdichtet. Dabei wird geprüft, ob der Einsatz der relevanten Chemikalien für die Beschäftigungszeiträume typisch war und sich plausibel mit den Angaben des Erkrankten und den weiteren Daten in Einklang bringen lässt. Alle erhobenen Daten stehen dann sowohl dem Erkrankten im Rahmen der Akteneinsicht als auch dem von ihm ausgewählten medizinischen Gutachter zur Verfügung.

Literatur

- [1] *Riewerts, K.*: Kosmetische Mittel vom Kaiserreich bis zur Weimarer Republik: Herstellung, Entwicklung und Verbraucherschutz. Dissertation Universität Hamburg (2005), S. 166. www.sub.uni-hamburg.de/opus/volltexte/2005/2296
- [2] *Rehn, L.*: Blasengeschwüre bei Fuchsinarbeitern. Arch. Klin. Chir. 5 (1895), S. 588-600
- [3] *Sewekow, U.*: Ledererzeugnisse im Zeichen der deutschen Verbraucherschutzgesetzgebung. Das Leder 9 (1997), S. 187-192
- [4] *Mai, A.*: Test Arbeitshandschuhe. Öko-Test (2003) Nr. 3
- [5] *Fassold, E.; Häusler, G.; Hohenblum, P.; Scharf, S.*: Azofarbstoffe in Leder und Textilien. Report R-159. Hrsg.: Umweltbundesamt, Wien, Österreich 1999. www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/R159.pdf
- [6] Untersuchungen von Bedarfsgegenständen am Beispiel von Arbeitshandschuhen. Postille 137 (2006), S. 2-3. Hrsg.: Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Ostwestfalen-Lippe, Detmold 2006. www.cvua-owl.de/download/pdf/files/137.pdf
- [7] *Siegl, T.*: Lederhandschuhe. Hrsg.: Bayerisches Amt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit, Erlangen 2006
- [8] *Hegenauer, H.*: Fachkunde für Leder verarbeitende Berufe. Ernst Heyer, Essen 1987
- [9] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. A23. Refractory ceramics to silicon carbide. 5th ed. S. 386. VCH Verlags-Gesellschaft, Weinheim 1993
- [10] *Weiss, T.; Brüning, T.; Bolt, H.*: Dephenylation of the rubber chemical N-phenyl-2-naphthylamine to carcinogenic 2-naphthylamine: A classical problem revisited. Crit. Rev. Toxicol. 37 (2007), S. 553-566
- [11] The Rubber Industry. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans and their supplements. Vol. 28. S. 160. Hrsg.: International Agency for Research on Cancer, Lyon, Frankreich 1982

- [12] Erläuterung zu N-Phenyl-2-naphthylamin. B ArbBl. 5 (1998), S. 70.

- [13] Special NIOSH hazard review – Rubber products manufacturing industry. Hrsg.: National Institute for Occupational Safety and Health. Division of Standards Development and Technology Transfer, September 1993. www.cdc.gov/Niosh/rubberhr.html Table 2

17 Friseurhandwerk

Tätigkeiten im Friseurhandwerk sind durch einen regelmäßigen Umgang mit Chemikalien geprägt. Dies betrifft sowohl das Waschen als auch Arbeiten zur Formung der Haare (z. B. Dauerwellen), zur Tönung und Färbung und das Haarstyling (Cremen, Gelen, Haarspray). Über viele Jahrzehnte haben Friseure die eingesetzten Kosmetika nicht als gefährdende Substanzen wahrgenommen. Sie wurden auch in den 1970er-Jahren in der Ungefährlichkeit der von ihnen aktuell eingesetzten Produkte bestärkt, da die 1. Kosmetikverordnung vom 16. Dezember 1977 einerseits klarstellte, welche chemischen Stoffe nicht in Kosmetika eingesetzt werden dürfen, andererseits allerdings eine Unbedenklichkeit der Verwendung vieler Gefahrstoffe in Kosmetika bescheinigte, wenn zur Konzentration der Stoffe in den Produkten und Form der Handhabung bestimmte Regeln eingehalten werden. Die Welle der Hauterkrankungen im Friseurhandwerk von ca. 1985 bis 1995 war ein Beweis für die Begrenztheit dieser Unbedenklichkeit, da sie durch Produkte ausgelöst wurde (z. B. saure Dauerwelle), die in der Kosmetikverordnung ausdrücklich zugelassen waren [1].

17.1 Verwendung aromatischer Amine in Friseurchemikalien

Permanente (oxidative) Haarfarben stellen den größten Anteil aller Haarfärbemittel dar mit einem Marktanteil von 80 bis 90 % [2]. Diese oxidativen Haarfarben enthalten einen oder mehrere Farbvorstufen, die nach ihrer chemischen Beschaffenheit in Oxidationsbasen (Entwickler) und in Nuancierern (Kuppler) eingeteilt werden. Oxidationsbasen sind aromatische Verbindungen, die leicht oxidiert werden können. Dazu gehören z. B. p-Phenylendiamin, p- und o-Aminophenol und zahlreiche andere Derivate. Auch bei den Nuancierern handelt es sich um aromatische

Verbindungen, z. B. um m-Phenylendiaminderivate. Es liegen keine gesicherten Erkenntnisse über den Einsatz von aromatischen Aminen und deren Einsatzkonzentration in früheren Friseurprodukten vor. Anfragen an die Friseurindustrie und den Industrieverband Körperpflege und Waschmittel (IKW) führten nur zu wenigen Aussagen über die Verwendung dieser Chemikalien in der Zeit von ca. 1945 bis 1977, wonach sie als Haarfärbemittel und in Pomade eingesetzt wurden. Die ermittelten Amine sind in Tabelle 17.1 angegeben. Die Kosmetikverordnung von 1977 legte die zulässige Höchstkonzentration bestimmter aromatischer Amine in Oxidationshaarfärbemitteln auf 6 bis 10 % fest. Weiterhin wurden einzelne aromatische Amine durch die Kosmetikverordnung verboten.

Natürlich wurden über diese Stoffe hinaus weitere aromatische Amine eingesetzt. Eine Charakterisierung von Haarfarben aus dem Jahre 1992 [4] führt toxikologische Daten zu 60 Haarfarben auf, darunter sehr viele aromatische Amine.

Aufgrund einer Studie von *Gago-Dominguez* et al. [5] aus dem Jahre 2001, die ein Blasenkrebsrisiko sowohl für die Konsumenten von Haarfärbemitteln als auch für langjährig aktive Friseure beschrieb, setzten sich die europäischen Gesetzgebungsorgane dafür ein, nur noch Haarfarben in Kosmetika zuzulassen, für die ein ausreichend umfangreicher toxikologischer Datensatz vorliegt und eine positive Bewertung des zuständigen wissenschaftlichen Ausschusses der EU, des Scientific Committee on Cosmetic and Non-Food Products (SCCNFP), gegeben ist. Es soll eine Positivliste zulässiger Haarfarben entstehen.

Im Rahmen dieser Sicherheitsbewertungsstrategie der EU reichte die Kosmetikindustrie die entsprechenden toxikologischen Dossiers für ca. 120 Haarfarben ein [6]. Hierunter befindet sich auch eine Reihe von aromatischen Aminen.

Tabelle 17.1: Aromatische Amine in (früheren) Friseurkosmetika und ihre Einstufung (GHS-Verordnung/TRGS 905)

Name (CAS-Nr.)	KMR*-Einstufung (aus IFA Report 1/2014 [3])	Ehemalige Verwendung
Benzidin (92-87-5)	K1A	Stylingprodukte (Ende der Verwendung nicht bekannt)
2,4-Diaminoanisol (615-05-4)	K1B, M2	Haarfärbemittel (bis ca. 1972)
2,4-Toluyldiamin (95-80-7)	K1B, M2, RF2	Haarfärbemittel (bis ca. 1975)
2-Nitro-p-phenylendiamin (5307-14-2)	K2	Haarfärbemittel (Verwendungszeitraum nicht bekannt)
2-Nitro-4-aminophenol (119-34-6)	K2	Haarfärbemittel (Verwendungszeitraum nicht bekannt)
p-Phenylendiamin (106-50-3)	---	Haarfärbemittel (noch in Verwendung)
m-Phenylendiamin (108-45-2)	M2	Haarfärbemittel (bis 2006)

* KMR = krebserzeugend, erbgutverändernd, fortpflanzungsgefährdend (siehe Abschnitt 4.1)

17.2 Arbeitstechnische Rahmenbedingungen und Exposition beim Umgang mit Haarfärbemitteln, die aromatische Amine enthalten

Der Umgang mit aromatischen Aminen im Friseurhandwerk war im Vergleich mit anderen industriellen Arbeitsplätzen zwar regelmäßig und langfristig, allerdings waren immer nur kleine Körperflächen betroffen, meist die Fingerspitzen, evtl. auch die Handinnenflächen. Der Umfang des Umgangs variierte mit der Art des Friseurfachs: Damenfriseure waren stärker betroffen als Herrenfriseure. Die Intensität des Umgangs variierte auch mit der Mode, da Änderungen des Haares (Färben, Blondieren, Welten) den Modetrends stark unterworfen sind.

Eine aktuelle Studie zur beruflichen Exposition von Friseuren gegenüber oxidativen Haarfarben [7] ging bei den untersuchten Probanden von ca. sechs Haarfärbungen je Tag aus. Die dort untersuchten Arbeitsschritte umfassten:

1. Vorbereitung der Haarfarben, Färbung
2. Haarwäsche, Spülung, Conditioning
3. Haarschnitt, Trocknen (Föhnen)

Die untersuchten Expositionswege umfassten sowohl den inhalativen als auch den dermalen Pfad. Nach der Studie, die sich auf die Analyse von ¹⁴C-modifiziertem p-Phenylendiamin (PPD) bezog, fand nur während des ersten Arbeitsschrittes eine ganz geringfügige inhalative Exposition statt und über alle Arbeitsschritte eine dermale Exposition der Hände von 0,006 bis 0,15 µg PPD/cm². Die gesamte Aufnahme von PPD wurde aufgrund von biologischen Messdaten abgeschätzt auf weniger als 0,36 µg PPD/kg Körpergewicht und Arbeitstag. Die Autoren folgern daraus, dass die angewendeten Arbeitstechniken ausreichend vor lokalen oder systemischen Reaktionen schützen und die berufliche Exposition gegenüber oxidativen Haarfarben kein Risiko für die menschliche Gesundheit beinhaltet.

Bei der genannten Studie arbeiteten die Probanden in natürlich gelüfteten Räumen und verwendeten während der Färbearbeiten Handschuhe. Das Tragen von Handschuhen entspricht dem heutigen Stand der Sicherheitstechnik, wird allerdings in vielen Salons immer noch nicht regelmäßig befolgt.

Es ist aber gesichert, dass Friseurarbeiten im Gegensatz zu heute in den Jahren von ca. 1945 bis 1977 meist ohne Handschuhe durchgeführt wurden. Diese Jahre sind aber bei der Bewertung früherer Expositionen gegenüber aromatischen Aminen mit KMR-Eigenschaften (Tabelle 17.1) besonders relevant.

Bei einer weiteren jüngeren Untersuchung [8] des Instituts für Arbeits- und Sozialmedizin der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) Aachen wurden 50 Mitarbeiter aus 16 Friseursalons in der Region Aachen als Studienteilnehmer rekrutiert. Voraussetzung für die Teilnahme war die Abstinenz vom persönlichen Gebrauch von Haarfarben ab dem vierten Tag vor Studienbeginn sowie während der Studie selbst. Die Kontrollgruppe bestand aus 19 Personen mit vergleichbarer

Geschlechts- und Altersstruktur, die weder privat noch beruflich gegenüber Haarfarben exponiert waren.

Über den Zeitraum von einer Arbeitswoche dokumentierten die Probanden ihre Tätigkeiten pro Arbeitstag einschließlich Anzahl der Vorgänge wie Anrühren der Haarfarbe, Auftragen, Auswaschen und Schneiden von frisch gefärbtem Haar und ob sie bei dem jeweiligen Vorgang Handschuhe trugen oder mit bloßen Händen arbeiteten.

Im gleichen Zeitraum wurden Urinproben der Probanden am Morgen vor Beginn der Arbeitswoche, nach drei Arbeitstagen jeweils vor und nach der Schicht sowie am Ende der Arbeitswoche vor und nach der Schicht gesammelt. Hierin wurden die Konzentrationen von p-Phenylendiamin und 2,5-Toluyldiamin bezogen auf Kreatinin bestimmt. Beide Stoffe sind nicht als krebserzeugend K1 oder K2 (GHS: K1A oder K1B) eingestuft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17.2 dargestellt.

Während in der Kontrollgruppe bei keiner Person p-Phenylendiamin und lediglich bei zwei Personen geringe Mengen von 2,5-Toluyldiamin nachweisbar waren, fanden sich in der Gruppe der Friseure signifikant höhere Mengen. Insgesamt konnten weder eine Kumulation über den Arbeitstag noch über die gesamte Arbeitswoche nachgewiesen werden. Ebenso ergab sich kein Effekt in Abhängigkeit von der Benutzung von Schutzhandschuhen gegenüber Arbeiten mit bloßen Händen. Bei Betrachtung der einzelnen Tätigkeiten zeigte sich, dass Anrühren sowie Auftragen der Farbe offensichtlich am meisten zur inneren Belastung beitragen. Die nachweisbare Belastung der professionellen Anwender durch 2,5-Toluyldiamin liegt allerdings deutlich (ca. Faktor 200) unter den Werten, die in einer weiteren Studie der RWTH Aachen [9] für private Anwender von Oxidationsfarbstoffen gemessen wurden.

Auch diese Studie belegt somit, dass beim Arbeitsschritt „Haarfärben“, allerdings in wesentlich geringerem Maße als bei privaten Anwendern, eindeutig von einer Aufnahme aromatischer Amine (belegt für das nicht krebserzeugende 2,5-Toluyldiamin) ausgegangen werden muss. Diese Belastung mag jedoch aufgrund der schlechteren arbeitshygienischen Bedingungen (u. A. keine Benutzung von Handschuhen) in der Vergangenheit wesentlich höher und wegen der nicht auszu-schließenden früheren Verwendung krebserzeugender aromatischer Amine kritischer gewesen sein.

Tabelle 17.2:
Innere Belastung von Friseuren durch p-Phenylendiamin (p-PDA) und 2,5-Toluyldiamin (2,5-TDA) gemessen im Urin (µg/g Kreatinin)

µg/g Kreatinin	Friseure	Kontrollgruppe
Median 2,5-TDA	0,91	< 0,2
95-Perzentil 2,5-TDA	14,39	0,9
Maximalwert 2,5-TDA	155,8	3,33
Median p-PDA	< 1	< 1
95-Perzentil p-PDA	< 1	< 1
Maximalwert p-PDA	36,6	< 1

17.3 Bewertung der beruflichen Exposition gegenüber Haarfarben

Seit den 1970er-Jahren stehen sowohl kanzerogene als auch mutagene Eigenschaften einzelner Haarfarbkomponenten in der wissenschaftlichen Diskussion. Wegen der Beteiligung aromatischer Amine wurde in vielen epidemiologischen Studien besonders auf die Entstehung von Harnblasenkarzinomen beim beruflichen Umgang mit Haarfarben geachtet. *Bolt* und *Golka* [10] werteten 2007 die vorliegenden Studien zum Blasenkrebsrisiko bei der beruflichen Verwendung von Haarfarben und bei ihrer privaten Anwendung aus und kamen zu folgender Zusammenfassung:

- Bei der Verwendung von modernen Haarfarben scheint kein relevantes Blasenkrebsrisiko zu existieren. Diese Aussage wird auch unterstützt von neueren Untersuchungen zu den Metabolisierungen der an den Färbeprozessen beteiligten Komponenten. Die Einschätzung von *Bolt* und *Golka* deckt sich mit den Feststellungen anderer wissenschaftlicher Reviews [11; 12].
- Friseure mit einer intensiven Verwendung von permanenten Haarfarben in früheren Jahrzehnten (bis in die 1970er-Jahre hinein) scheinen jedoch ein Blasenkrebsrisiko gehabt zu haben, das nicht vernachlässigbar war. Dabei sind die damaligen Expositionsverhältnisse zu beachten sowie die Zusammensetzung der damaligen Haarfarben, in denen viele chemische Substanzen zulässig waren, die es heute in Haarfarben nicht mehr gibt. Wegen der langen Latenzzeit der Bildung eines Blasenkarzinoms kann diese Feststellung noch heute in Berufskrankheiten-Verfahren relevant sein.

17.4 Vorgehensweise im Falle von Berufskrankheiten-Verfahren bei Friseuren

Wegen der langen Latenzzeit der Bildung menschlicher Blasenkarzinome nach einer chemischen Einwirkung werden auch heute noch Verdachtsanzeigen auf Vorliegen einer Berufskrankheit bei Blasenkarzinomen von Friseuren abgegeben. Aufgrund der beschriebenen toxikologischen und epidemiologischen Sachlage hat sich die Berufsgenossenschaft für Gesundheitsdienst und Wohlfahrtspflege (BGW) entschieden, folgende Kriterien für die Arbeitsanamnese anzuwenden:

- Es ist nicht notwendig, eine konkrete Exposition gegenüber einem speziellen aromatischen Amin nachzuweisen. Dies ist aufgrund der vorliegenden Datenlage nicht möglich. Es entspricht aber dem allgemein anerkannten Wissensstand, dass Kosmetika zur permanenten Haarfärbung vor 1978 Komponenten mit kanzerogenen bzw. mutagenen Eigenschaften enthalten konnten.
- Es muss eine langjährige Exposition vor 1977, in der Regel länger als zehn Jahre, vorgelegen haben.

- Die Arbeitstechniken müssen der damaligen Situation entsprochen haben, d. h. Arbeiten ohne Handschuhe.

Lagen diese Bedingungen zur beruflichen Exposition vor, kann grundsätzlich eine Anerkennung der Erkrankung als berufsbedingt erfolgen.

Literatur

- [1] Verordnung über kosmetische Mittel (Kosmetikverordnung) in der Fassung vom 7. Oktober 1997, zul. geänd. 15.3.2007. BGBl. I S. 348
- [2] *Umbach, W.* (Hrsg.): Kosmetik und Hygiene von Kopf bis Fuß. 3. Aufl. Wiley-VCH, Weinheim 2004
- [3] Gefahrstoffliste 2014 GHS. Gefahrstoffe am Arbeitsplatz. IFA Report 1/2014. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin 2014
- [4] *Kemper, F. H.*: Haarfarben: Toxikologische Charakterisierung. 5. Aufl. Münster, Eigenverlag 1992
- [5] *Gago-Dominguez, M.; Castelao, J. E.; Yuan, J.-M.; Yu, M. C.; Ross, R. K.*: Use of permanent hair dyes and bladder cancer risk. *Int. J. Cancer* 92 (2001), S. 575-579
- [6] List of 117 hair dye substances with an updated safety file. http://ec.europa.eu/enterprise/cosmetics/doc/hd_updated_safety_file_submitted_117.pdf
- [7] *Hueber-Becker, F.; Nohynek, G. J.; Dufour, E. K.; Meuling, W. J.; de Bie, A. T. H. J.; Toutain, H.; Bolt, H. M.*: Occupational exposure of hairdressers to C14-para-phenylenediamine-containing oxidative hair dyes: A mass balance study. *Food Chem. Toxicol.* 45 (2007), S. 160-169
- [8] *Gube, M.; Heinrich, K.; Schettgen, T.; Brand, P.; Kraus, T.*: Innere Belastung mit aromatischen Diaminen bei Friseuren durch berufliche Anwendung von Oxidations-Haarfarben. In: *Kraus, T.; Gube, M.* (Hrsg.): Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsmedizin und Umweltmedizin (2009), im Druck
- [9] *Schettgen, T.; Musiol, A.; Gube, M.; Kraus, T.*: Biomonitoring aromatischer Amine und aromatischer Diamine im Urin nach der Anwendung von Oxidationshaarfarben. In: *Baur, X.; Glensk, E.* (Hrsg.): Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsmedizin und Umweltmedizin (2008). S. 497-502. Gentner, Stuttgart
- [10] *Bolt, H. M.; Golka, K.*: The debate on carcinogenicity of permanent hair dyes: New insights. *Crit. Rev. Toxicol.* 37 (2007), S. 521-536
- [11] *La Vecchia, C.; Tavani, A.*: Hair dyes and bladder cancer: An update. *Eur. J. Cancer Prev.* 19 (2001), S. 205-208
- [12] *Takkouche, B.; Etminan, M.; Montes-Martinez, A.*: Personal use of hair dyes and risk of cancer: A meta-analysis. *J. Am. Med. Assoc.* 293 (2005), S. 2516-2525

18 Feuerfestindustrie

18.1 Feuerfestmaterialien

Die Herstellung von Eisen und Stahl, Aluminium, Kupfer und weiteren Metallen sowie Metalllegierungen, von Glas, Zement und anderen Produkten läuft bei hohen Temperaturen ab. Die Chemie- und die Erdölindustrie sowie die Energiewirtschaft benötigen zum Teil Anlagen mit Auskleidungen, die hohen Temperaturen standhalten. Feuerfeste Werkstoffe sind für viele industrielle Prozesse unverzichtbar. Feuerfeste Materialien sind definitionsgemäß nicht metallische keramische Werkstoffe mit einem Erweichungspunkt über 1 500 °C. Manche Produkttypen widerstehen Temperaturen bis zu 2 500 °C.

Die Klassifikation feuerfester Werkstoffe kann nach der chemischen Zusammensetzung, der Art der Bindung, dem Anwendungsbereich oder weiteren Parametern erfolgen. Man spricht beispielsweise von basischen und nicht basischen Feuerfestmaterialien, von teerpechgebundenen Feuerfestmaterialien, von kunstharzgebundenen Feuerfestmaterialien etc. Außerdem unterscheidet man zwischen geformten Feuerfestmaterialien (Steine) und ungeformten Feuerfestmaterialien (Massen und Verfüguungsstoffe).

18.2 Produktion von Feuerfestmaterialien

Hersteller von Feuerfestmaterialien ist die Feuerfestindustrie. Ausgangsmaterialien sind stets anorganisch-mineralische Komponenten wie Magnesit, Dolomit oder Alumosilikate (Andalusit, Bauxit und Tonerde), die zunächst durch Brechen, Sieben und Mahlen mechanisch aufbereitet werden. Die zerkleinerten Gesteine werden einem Schmelz- oder Sinterungsprozess unterzogen. Beim Sintern des Dolomits oder Magnesits wird Kohlendioxid ausgetrieben und es verbleiben Calcium- und Magnesiumoxide in Form von Brocken, Pellets und dergleichen.

Zur Herstellung geformter Feuerfestmaterialien werden mineralische Komponenten verschiedener Korngrößen – mit oder ohne Zusatz eines Bindemittels – bei Raumtemperatur oder unter Erwärmung bei ca. 120 °C gemischt, in Formen gegeben und gepresst. Anschließend werden die geformten ungebrannten Rohmaterialien in Temperöfen bei Temperaturen zwischen 180 und 350 °C einer Wärmebehandlung unterzogen. Die Temperöfen (Wärmebehandlungsanlagen) werden mit heißer Luft indirekt beheizt. Temperöfen sind ihrerseits spezielle Öfen mit einer Ausmauerung aus feuerfesten Steinen (Schamotte). Als Bindemittel kommen Wasserglas, Steinkohlenteerpech, Steinkohlenteeröle, Petrolpech oder Kunstharze in Betracht. Der Bindemittelanteil liegt normalerweise bei 3 bis 5 %, manchmal auch bei 7 %.

Der Brennprozess der geformten Feuerfestmaterialien geschieht stets direkt beim Feuerfesthersteller. Im Gegensatz dazu werden die ungeformten Feuerfestmaterialien zwar vom

Feuerfesthersteller gemischt und in Säcke verpackt, aber erst während der Verarbeitung beim Anwender vor Ort in den industriellen Anlagen gebrannt.

18.3 Teer- und teerpechgebundene Feuerfestmaterialien

In Hochöfen wird aus Eisenerz, Koks und Zuschlagstoffen Roheisen hergestellt, in Konvertern aus Roheisen Stahl erzeugt und der flüssige Stahl in Gießpfannen zur Weiterverarbeitung transportiert. Mitte der 1950er-Jahre wurden teer- bzw. teerpechgebundene Feuerfeststeine und Feuerfestmassen für die Eisen- und Stahlindustrie entwickelt. Seitdem werden teer- oder teerpechgebundene Feuerfestmaterialien in Hochöfen (Stichlochstopfmassen, Ausgleichsmassen, feuerfeste Steine bei der Neuzustellung), Stahlgießpfannen (Ausmauerung), Konvertern (Ausmauerung) und bei anderen metallurgischen Prozessen eingesetzt. Es gibt aber auch Eisen und Stahl erzeugende Anlagen, die ohne teerpechgebundene Materialien auskommen.

Der „Kohlenstoff“ in den Feuerfeststeinen bewirkt u. a., dass die Stahlschmelze nicht an der Ausmauerung anhaftet. Kohlenstoffgebundene Feuerfestmaterialien sind in den für sie vorgesehenen Bereichen in der Regel widerstandsfähiger als Feuerfestmaterialien ohne Kohlenstoff und somit einem geringeren Verschleiß unterworfen. Kunstharzgebundene Feuerfestmaterialien können die kohlenstoffgebundenen Steine bei der Eisen- und Stahlherstellung nicht ersetzen.

Die Herstellung der teerpechgebundenen Feuerfeststeine verläuft ähnlich wie die Herstellung der Feuerfeststeine ohne Teer bzw. Teerpech. Die mineralischen Komponenten (Schmelz- oder Sintermagnesia, gesinterter Dolomit) werden in einer Aufheiztrommel vorgewärmt, im Heißmischer bei ca. 120 °C mit dem flüssigen oder verflüssigten Steinkohlenteer bzw. Steinkohlenteerpech gemischt, in Formen gegeben und gepresst. Steinkohlenteer und Steinkohlenteerpech haben die Funktion eines Bindemittels, d. h. die mineralischen Komponenten werden zusammengehalten. Zur Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes gibt man außerdem Grafit oder Ruß hinzu, ferner als Antioxidantien Magnesium- oder Aluminiumpulver. Die gepressten Steine werden anschließend in Temperöfen bei 280 bis 350 °C getempert. Eine nicht oxidierende Atmosphäre ist hierbei unerlässlich. Die Steine bleiben etwa 18 Stunden im Ofen. Der Brennprozess ähnelt in gewisser Weise den Vorgängen, die bei einer Verkokung ablaufen. Es werden organische Komponenten freigesetzt. Zurück bleibt „Kohlenstoff“, der die mineralischen Bestandteile nach dem Brennen zusammenhält. Bis Anfang der 1970er-Jahre gab es bei der Produktion von teergebundenen Feuerfeststeinen keine Abluftreinigung. Die frei werdenden Stoffe gelangten weitgehend in die Umgebung. Gleichzeitig kommt es bei der Wärmebehandlung zu einem Gewichtsverlust. Dieser beträgt 0,3 bis 2 %.

Bei der Herstellung der ersten teergebundenen Feuerfestmaterialien hat man kalt gemischt. Deshalb wurde flüssiger „Steinkohlenteer“ benötigt. Zum Einsatz kam aus diesem Grund zunächst eine Lösung von 60 % Steinkohlenteerpech in 40 % Anthracenöl. Mit der Einführung des Heißmischverfahrens konnte der Gehalt an Anthracenöl reduziert werden, im Laufe der Jahre schließlich auf 8 bis 10 %.

Emissionen von organischen Verbindungen traten nicht nur an den Temperöfen auf, sondern auch an den Heißmischern und Pressen, wenn auch in geringerem Maße.

Ferner gab es spezielle Feuerfestmaterialien, die unter Druck mit Steinkohlenteeröl getränkt und anschließend wärmebehandelt wurden, sowie Steine, die nur mit Steinkohlenteeröl nachimprägniert, aber keiner Wärmebehandlung unterzogen wurden.

Die teerpechgebundenen Feuerfeststeine auf der Basis von Magnesit bezeichnet man auch als Magnesiakohlenstoffsteine oder kohlenstoffgebundene Magnesiasteine.

Teerpechgebundene Feuerfestmassen werden aus mineralischen Komponenten und dünnflüssigem Steinkohlenteer in einem Kaltmischer hergestellt. Die fertige Mischung wird in Säcke verpackt und an die Kunden ausgeliefert.

19 4,4'-Diaminodiphenylmethan als Härter und Vernetzer für Epoxidharzformulierungen

4,4'-Diaminodiphenylmethan (4,4'-Methylenedianilin, MDA) ist ein leicht gelblicher Feststoff und weist bei Raumtemperatur einen vergleichsweise geringen Dampfdruck auf. Mehr als 99 % des von der chemischen Industrie produzierten MDA dient als Zwischenprodukt zur Herstellung von 4,4'-Methylen-diisocyanat (MDI) bzw. daraus hergestellten Polyurethanen. Nur ein geringer Anteil des MDA wird industriell als Härter für Epoxidharze und Klebstoffe oder andere Produkte verwendet (siehe auch Abschnitte 11.2 „Korrosionsschutz und Stahlwasserbau“, 11.10 „Säureschutzbau und Beschichtungsarbeiten“ und 13.7 „Modellbau in Gießereibetrieben“).

In einer Studie an Arbeitern, die Hubschrauberrotorblätter mittels des Nasslaminatverfahrens (Prepregtechnik) unter Verwendung eines Epoxidharzsystems mit MDA als Härterkomponente herstellten, wurde untersucht, inwieweit es bei diesen Tätigkeiten zu Expositionen gegenüber MDA kommen kann [1]. Zur Herstellung der Rotorblätter wurden Glasfasermatten über eine spezielle, offene Apparatur mit einem MDA-haltigen Epoxidharz getränkt und anschließend manuell in metallische Rotorblattformen verlegt. Die so vorbereiteten Rotorblätter wurden in einer Vakuumapparatur bei erhöhten Temperaturen ausgehärtet.

Regelmäßig durchgeführte stationäre Luftmessungen nach der NIOSH-Methode 5029 ergaben MDA-Arbeitsplatzkonzentrationen in der Nähe oder unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze von $1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Neben den Luftmessungen wurde ein Biomonitoring auf MDA im Urin durchgeführt. Dieses ergab im Mittel Urinkonzentrationen (Median $9,8 \mu\text{g}/\text{l}$), die etwa um den Faktor 20 bis 30 höher lagen als es anhand einer von der

Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der DFG (MAK-Kommission) publizierten Assoziation zwischen der MDA-Luftkonzentration (bei ausschließlich inhalativer Exposition) und der MDA-Konzentration im Urin [2] zu erwarten gewesen wäre.

Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass MDA bei den entsprechenden Tätigkeiten im Wesentlichen über die Haut aufgenommen wird. Im Verlauf der Studie wurden zudem Schutzmaßnahmen etabliert und mittels Biomonitoring auf ihre Effektivität überprüft. Dabei führten insbesondere diejenigen Schutzmaßnahmen, die auf eine Reduktion der Hautaufnahme abzielten (MDA-undurchlässige Handschuhe und Overalls, Spritzschutz), zu einem Rückgang der inneren MDA-Belastung um etwa 60 % (Median $3,7 \mu\text{g}/\text{l}$), während das alleinige Tragen von Atemschutz nicht zu einer Belastungsreduktion (Median $9,3 \mu\text{g}/\text{l}$) beitragen konnte.

Literatur

- [1] Weiss, T.; Schuster, H.; Müller, J.; Schaller, K. H.; Drexler, H.; Angerer, J.; Käfferlein, H. U.: Dermal uptake and excretion of 4,4'-methylenedianiline during rotor blade production in helicopter industry – an intervention study. *Ann. Occup. Hyg.* 55 (2011) Nr. 8, S. 886-892
- [2] Lewalter, J.: 4,4'-Diaminodiphenylmethane. In: Greim, H.; Lehnert, G. (Hrsg.): *BAT-value documentations*. Vol. 2. S. 203-212. Wiley-VCH, Weinheim 1994

20 Gastronomiebetriebe

Beschäftigte in der Gastronomie können sowohl in der Küche beim Braten, Frittieren oder Grillen von Speisen u. a. als Folge der Maillard-Reaktion als auch im Servicebereich zahlreichen Luftinhaltsstoffen ausgesetzt sein. Im ersten Fall werden unter anderem auch aromatische Stickstoffverbindungen als Pyrolyseprodukte von Proteinen beim Braten, Backen und Grillen von Fleisch und Fisch gebildet. Allerdings handelt es sich hierbei um stickstoffhaltige Heterocyklen, die in Lebensmitteln und zum Teil auch in den freigesetzten Küchendünsten in Spuren nachgewiesen werden können. Aufgrund ihrer chemischen Struktur (Heterocyclus) gehören diese Stoffe nicht zu den Aminen, die derzeit für die BK 1301 relevant sind. Im zweiten Fall kann die Exposition gegenüber Passivrauch – im angelsächsischen Sprachgebrauch als environmental tobacco smoke (ETS) bezeichnet – im Vordergrund stehen.

Durch Experimente an Abrauchmaschinen ist eindeutig belegt, dass im Nebenstromrauch einer Zigarette wesentlich mehr aromatische Amine entstehen können als im Hauptstromrauch [1]. Passivrauch, der zu 80 % aus dem Nebenstromrauch der Zigarette und zu 20 % aus ausgeatmetem Rauch besteht, ist ein komplexes Vielstoffgemisch aus Partikeln, kondensierbaren Stoffen und Gasen, das im zeitlichen Verlauf durch Verdünnung, Agglomeration, Kondensation und Adsorption an Oberflächen einem raschen Wandel unterliegt. Insofern wird die Exposition von Servicekräften im Gastronomiebereich durch entsprechende Raumluftmessungen immer realistischer abgebildet als durch Schlussfolgerungen, die auf Ergebnissen maschineller Emissionsversuche basieren.

Bei zahlreichen Untersuchungen konnten in durch Passivrauch belasteter Raumluft folgende aromatische Amine nachgewiesen und quantifiziert werden: 4-Aminobiphenyl, 2-Naphthylamin,

Anilin, o-Toluidin, m-Toluidin und p-Toluidin, Ethylanilin und Dimethylanilin. Dabei stellen Anilin, die Toluidinisomere und 2,3-Dimethylanilin den Hauptanteil an aromatischen Aminen dar [2; 3]. *Palmiotto* et al. fanden Summenkonzentrationen (ohne Anilin) aller untersuchten aromatischen Amine von 3 ng/m³ in einem Krankenhaus und bis zu 207 ng/m³ in einer Diskothek [3].

In einer aktuellen Studie über Passivrauchbelastung von Beschäftigten in der Gastronomie [4] wurden von *Hüner* et al. neben den typischen Luftinhaltsstoffen des Passivrauchs unter anderem auch verschiedene aromatische Amine erfasst. Die Messstrategie war als Worst-case-Fall angelegt, da nur in der kalten Jahreszeit in stark von Rauchern frequentierten Betrieben an Tagen mit hoher Gästezahl gemessen werden sollte. Messort war zumeist der Tresen als räumlicher Schwerpunkt des Aufenthaltsortes.

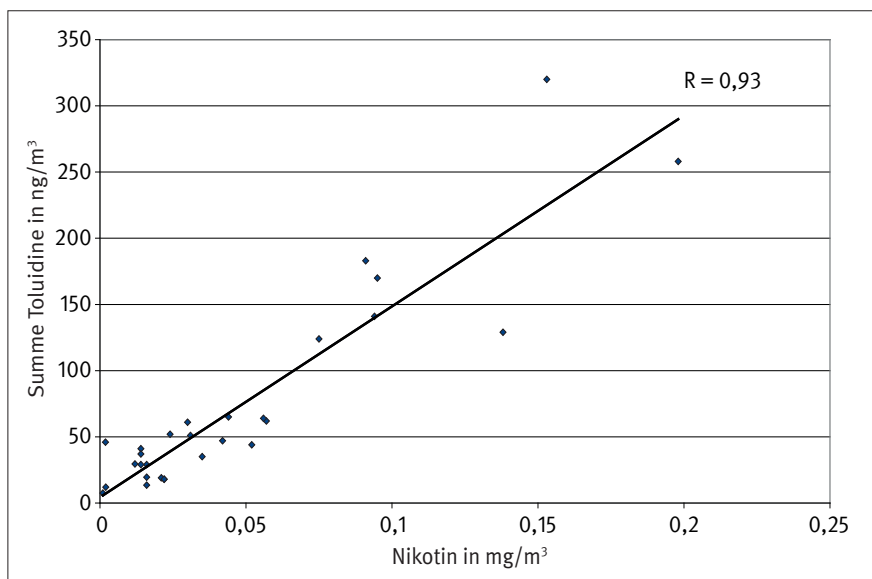
Ermittelt wurden die aromatischen Amine in Anlehnung an die OSHA-Methoden 73 und 93. Hierbei wurden sie auf schwefelsaurem Filterpapier gebunden, im Alkalischen mit Toluol extrahiert und nach Derivatisierung mittels Gaschromatographie und massenselektiver Detektion quantifiziert.

Die ermittelten Luftkonzentrationen der aromatischen Amine standen in Einklang mit den Ergebnissen von *Palmiotto* [3]. Von den nachgewiesenen aromatischen Aminen waren Toluidine, von denen das ortho-Isomer mit K2 eingestuft ist, der größte Anteil.

Dabei zeigte die Summe der Toluidinkonzentrationen gegenüber der Konzentration der Passivrauch-Leitkomponente Nikotin eine sehr gute Korrelation ($R = 0,93$, siehe Abbildung 20.1).

Abbildung 20.1:

Summe der Schichtmittelwerte der Toluidine in Abhängigkeit von den Schichtmittelwerten der Nikotinkonzentration im Servicebereich gastronomischer Betriebe



Dieser Zusammenhang erlaubt retrospektiv eine gute Einschätzung der Belastung mit aromatischen Aminen, wenn man die Nikotinbelastung kennt. Es bleibt festzuhalten, dass die Randbedingungen einer Passivrauch-Exposition für Beschäftigte eines Gastronomiebetriebes stark schwanken können. So können z. B. Art der Gastronomie (Speisegaststätte, Eckkneipe, Diskothek usw.), Lüftungstechnische und saisonale Einflüsse, Anzahl der Gäste und der Raucher einen erheblichen Einfluss auf die individuelle Passivrauch-Belastung des Beschäftigten ausüben. Der K1-Stoff 2-Naphthylamin war lediglich zweimal in sehr hoch passivrauchbelasteten Servicebereichen in einer Konzentration von 8 ng/m³ nachweisbar.

Literatur

- [1] *Sakuma, H.; Kusama, M.; Munakata, S.; Ohsumi, T.; Sugawara, S.*: The distribution of cigarette smoke components between mainstream and sidestream tobacco. *Tabakforsch. Int.* 12 (1983) Nr. 2, S. 63-71
- [2] *Luceri, F.; Pieraccini, G.; Moneti, G.; Dolara, P.*: Primary aromatic amines from sidestream cigarette smoke are common contaminants of indoor air. *Toxicol. Ind. Health* 9 (1993) Nr. 3, S. 405-413
- [3] *Palmiotto, G.; Pieraccini, G.; Moneti, G.; Dolara, P.*: Determination of the levels of aromatic amines in indoor and outdoor air in Italy. *Chemosphere* 43 (2001) Nr. 3, S. 355-361
- [4] *Hüner, H.; Andrejs, B.; Dannenbaum, C.; Rietschel, P.; Schuh, C.; Weigl, M.*: BGN-Studie zur Messung der ETS-Exposition in gastronomischen Betrieben. In: *Grieshaber, R.; Stadeler, M.; Scholle, H.-C.*: 14. Erfurter Tage. Prävention von arbeitsbedingten Gesundheitsgefahren und Erkrankungen. S. 147-157. Bussert und Stadeler, Jena 2008

21 Hintergrundbelastung

Obwohl die direkte Verwendung von aromatischen Aminen und Nitroverbindungen in Verbraucherprodukten relativ gering ist, zeigten neuere Untersuchungen, dass eine Reihe dieser Verbindungen bzw. deren Metabolite auch bei Personen ohne berufliche Exposition im Urin oder in Form von Hämoglobinaddukten (Hb-Addukte) nachweisbar sind [1 bis 4]. Eintrags- bzw. Expositionsquellen sowie die Aufnahmewege sind teilweise noch unbekannt.

Eine Vielzahl aromatischer Amine (z. B. Anilin, Toluidine, Anisidine, Naphthylamine, Aminobiphenyle, etc.) sind integrale Bestandteile des Tabakrauchs [5 bis 8]. In der Regel enthält der Nebenstromrauch einer Zigarette größere Mengen an aromatischen Aminen als der Hauptstromrauch. Einige Vertreter dieser Verbindungsgruppe sind zudem offenbar ubiquitär in der Umwelt verbreitet. So wurden Anilin, o-, m- und p-Toluidin, o-Anisidin und teilweise auch 4-Aminobiphenyl und 2-Naphthylamin in der Luft von Innenräumen, aber auch in der Außenluft gefunden [6; 9; 10]. Als weitere Aufnahmequelle werden Rückstände von Pflanzenschutzmitteln in Lebensmitteln diskutiert [2 bis 4; 11].

Tabelle 21.1 gibt eine Übersicht über die Messwerte in verschiedenen Untersuchungsmedien, für die derzeit nach K1 (krebserzeugend für den Menschen) eingestuft aromatischen Amine 4-Aminobiphenyl, 2-Naphthylamin und o-Toluidin.

Bei der Beurteilung von Biomonitoringwerten von aromatischen Aminen ist zu beachten, dass die hier im Urin erfassten Metabolite (unverändertes Amin sowie seine Konjugate) in der Regel weniger als 5 % der aufgenommenen Dosis ausmachen. Aromatische Amine unterscheiden sich zudem teils erheblich in ihrem Potenzial zur Bildung von Hb-Addukten. So bildet beispielsweise 4-Aminobiphenyl fast 2 500-fach höhere Hb-Adduktraten als 2-Naphthylamin im Tierversuch (Ratte). Letzteres kann erklären, warum beim 2-Naphthylamin im Urin noch signifikante Unterschiede zwischen Rauchern und Nichtrauchern gesehen werden, beim Vergleich der entsprechenden Hb-Adduktraten jedoch nicht mehr.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass nach derzeitigen Erkenntnissen für die beruflich nicht exponierte Allgemeinbevölkerung das aktive Tabakrauchen für o-Toluidin, 2-Naphthylamin und 4-Amino-biphenyl (jeweils K1) die Hauptexpositionsquelle darstellt. Dennoch weisen auch Nichtraucher teils innere Belastungen in einer Höhe auf, die eher in der Gruppe der Raucher zu erwarten wäre. Passivrauchexpositionen alleine können diese Hintergrundexpositionen der Nichtraucher nicht erklären, zumal bei anderen im Tabakrauch vorkommenden aromatischen Aminen wie z. B. Anilin oder o-Anisidin sowohl in den Urin- als auch in den Hb-Adduktspiegeln keine Unterschiede zwischen Rauchern und Nichtrauchern feststellbar waren. Als mögliche weitere Quellen sind Pharmazeutika, z. B. einige Lokalanästetika, aber auch Rückstände von Pflanzenschutzmitteln in der Nahrung zu beachten.

Tabelle 21.1:
Aromatische Amine in verschiedenen Untersuchungsmedien (R = Raucher, NR = Nichtraucher; nach [1 bis 3; 5 bis 10; 12])

Medium		o-Toluidin	2-Naphthylamin	4-Aminobiphenyl
Hauptstromrauch (Bereich)	[ng/Zig.]	30 bis 200	1 bis 25	1 bis 13
Nebenstromrauch (Bereich)	[ng/Zig.]	2 000 bis 3 300	20 bis 70	5 bis 140
Innenräume (Bereich)	[ng/m ³]	3 bis 23	bis 0,5	bis 0,2
Außenluft (Bereich)	[ng/m ³]	2 bis 7	< 1	< 1
Urin NR (Mediane)	[ng/l]	55 bis 85	5	2
Urin R (Mediane)	[ng/l]	120 bis 200	12	9
Hb-Addukte NR (Mediane)	[ng/l Blut]	22 bis 30	1-2	2 bis 8
Hb-Addukte R (Mediane)	[ng/l Blut]	25 bis 48	1-3	8 bis 28

Literatur

- [1] *Riedel, K.; Scherer, G.; Engl, J.; Hagedorn, H. W.; Tricker, A. R.*: Determination of three carcinogenic aromatic amines in urine of smokers and nonsmokers. *J. Anal. Toxicol.* 30 (2006) Nr. 3, S. 187-195
- [2] *Weiss, T.; Angerer, J.*: Simultaneous determination of various aromatic amines and metabolites of aromatic nitro compounds in urine for low level exposure using gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. B.* 778 (2002) Nr. 1-2, S. 179-192
- [3] *Weiss, T.*: Entwicklung und Anwendung analytischer Methoden zum Biologischen Monitoring und Biochemischen Effektmonitoring von aromatischen Aminen im Rahmen arbeits- und umweltmedizinischer Fragestellungen. Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (2005)
- [4] *Wittke, K.; Hajimiragha, H.; Dunemann, L.; Begerow, J.*: Determination of dichloroanilines in human urine by GC-MS, GC-MS-MS, and GC-ECD as markers of low-level pesticide exposure. *J. Chromatogr. B* 755 (2001) Nr. 1-2, S. 215-228
- [5] *Hoffmann, D.; Wynder, E. L.*: Aktives und passives Rauchen. In: *Marquardt, H.; Schäfer, S. G.*: Lehrbuch der Toxikologie. BI Wissenschaftsverlag, Mannheim 1994
- [6] *Luceri, F.; Pieraccini, G.; Moneti, G.; Dolara, P.*: Primary aromatic amines from side-stream cigarette smoke are common contaminants of indoor air. *Toxicol. Ind. Health* 9 (1993) Nr. 3, S. 405-413
- [7] *Patrianakos, C.; Hoffmann, D.*: Chemical studies on tobacco smoke. *J. Anal. Toxicol.* 3 (1979), S. 150-154
- [8] *Stabbert, R.; Schäfer, K. H.; Biefel, C.; Rustemeier, K.*: Analysis of aromatic amines in cigarette smoke. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 17 (2003) Nr. 18, S. 2125-2132
- [9] *Palmiotto, G.; Pieraccini, G.; Moneti, G.; Dolara, P.*: Determination of the levels of aromatic amines in indoor and outdoor air in Italy. *Chemosphere* 43 (2001) Nr. 3, S. 355-361
- [10] *Zhu, J.; Aikawa, B.*: Determination of aniline and related mono-aromatic amines in indoor air in selected Canadian residences by a modified thermal desorption GC/MS method. *Environ. Int.* 30 (2004) Nr. 2, S. 135-143
- [11] *Schettgen, T.; Weiss, T.; Angerer, J.*: Biological monitoring of phenmedipham: determination of m-toluidine in urine. *Arch. Toxicol.* 75 (2001) Nr. 3, S. 145-149
- [12] *Bryant, M. S.; Vineis, P.; Skipper, P. L.; Tannenbaum, S. R.*: Hemoglobin adducts of aromatic amines: associations with smoking status and type of tobacco. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 85 (1988) Nr. 24, S. 9788-9791

22 Auswertung der „Datensammlung DDR-Produkte“ der BAuA

Seit Beginn des Jahres 2009 bietet die Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) [1] auf Anfrage Recherchen in ihrer Datenbank „Datensammlung DDR-Produkte“ an, die Informationen zu gefahrstoffhaltigen Produkten enthält, die

in der DDR verwendet oder produziert wurden. Tabelle 22.1 gibt das Ergebnis einer vom IFA in Auftrag gegebenen Recherche zu K1- und K2-Aminen wieder, bei der keine Differenzierung nach Branchen vorgenommen wurde.

Tabelle 22.1:

In der DDR verwendete oder produzierte Produkte, die mindestens ein krebserzeugendes aromatisches Amin enthielten (der Auszug erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit)

Produkt	Zusatzbezeichnung	Aromatische Amine als Komponente	Bemerkungen	Firma
Basonyl	Gelb 120	Ketonimin Farbstoff	1986 Früher: Auramin konz. C.I. Basic Yellow 2 (Bis[4-(dimethylamino) phenyl]-methylenimin)	BASF
Cuproxon-marineblau	BRL 200 %	3-Amino-(1,2,4)-triazol-5-carbonsäure 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure 3,3'-Dianisidin, Phenyl-J-Säure	1989 als Zwischenprodukte kommen zum Einsatz: 3-Amino-(1,2,4)-triazol-5-carbonsäure, 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure (J-Säure), 3,3'-Dianisidin, Phenyl-J-Säure	VEB Chemiekombinat Bitterfeld
Columbiablau	B 333 %	3,3'-Dianisidin 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	1986 Azofarbstoff Zwischenprodukte: 3,3'-Dianisidin, 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	VEB Chemiekombinat Bitterfeld
Epilox-Härter	105	4,4'-Diaminodiphenylmethan	1970 Kondensationsprodukt von Anilin und Formaldehyd, weitere Komponenten: ca. 30 % Nebenprodukte mit aminartigem Charakter	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“
Foto-kopierlack	ORWO FK 1	Michlers Keton	1987 Michlers Keton: Tetramethyl-4,4'-diaminobenzophenon 4,4'-Bis[dimethylamino]benzophenon	VEB Fotochemische Werke Berlin
Goralin-Augenbrauen- und Wimpernfarbe	ohne	Diaminoanisol p-Aminophenol (Ursol P Base) m-Aminophenol (Ursol EG) m-Phenylendiamin	Öl-in-Wasser-Emulsion Farbbasen: enthalten m-Diaminoanisol (Ursol SLA), zur Nuancierung kleine Mengen p-Aminophenol (Ursol P Base), m-Aminophenol (Ursol EG), m-Phenylendiamin (Ursolbraun G) und kleine Anteile Resorcin Hennapulver	Fa. F. R. Müller Gebr. Berlin
Härter	MDA	4,4'-Diaminodiphenylmethan Stellungsisomere	Heißhärter	
Härter	105	4,4'-Diaminodiphenylmethan Stellungsisomere	Verschiedene Stellungsisomere	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“
lwwiol	III	Diaminodiphenylsulfid	Turbinenöl, fluoriert	Import aus der Sowjetunion
Polyester-Drahtlack	DdKQ/5	Diaminodiphenylmethan (DMT – nicht genauer spezifiziert)	Phenolharz VL 6435 0,41	Lackfabrik Berlin
Sambesi-schwarz	D 167 %	4-Nitroanilin 3-Amino-4-methoxytoluol 2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure	1986 Azofarbstoff Zwischenprodukte: 4-Nitroanilin, 3-Amino-4-methoxytoluol, 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure, Trinatriumphosphat: Stellmittel	VEB Chemiekombinat Bitterfeld
Tiermarkierungsmittel	für Rinder, schwarz	p-Phenylendiamin 2,4-Diaminoanisol	Verdicker, organisch; Wasser, destilliert; Wasserstoffperoxid: Oxidationsmittel	VEB Farbenfabrik Wolfen

Literatur

[1] Datensammlung DDR-Produkte. Hrsg.: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Berlin 2009

23 Analytik

23.1 Aromatische Amine in Luft

Für die Messung aromatischer Amine in der Luft am Arbeitsplatz werden für die Probenahme u. a. eingesetzt:

- sauer imprägnierte Probenträger, z. B. Filter oder Kieselgel,
- Flüssigsammler, z. B. mit verdünnter Schwefelsäure,
- Adsorberharz (XAD-7 oder XAD-2)
- Kieselgel.

Die analytische Bestimmung wird anschließend mittels Flüssigchromatographie (HPLC) oder gaschromatographisch (ggf. GC/MS) in der Regel nach Derivatisierung durchgeführt.

Die Bestimmung der Luftkonzentrationen aromatischer Amine kann in größerem Maße als bei anderen Substanzklassen durch folgende Punkte erschwert sein:

- teilweise geringe Stabilität der Amine (Verfärbung von Standardlösungen),
- teilweise schlechte Wiederfindungen (Prüfung durch dotierte Probenträger bei der Probenahme),
- teilweise sehr komplexe Zusammensetzung der Probenluft, z. B. in Gießereien oder Kokereien (Querempfindlichkeiten!).

Für eine Reihe einzelner Amine (K1 und K2) wurden geeignete Messverfahren in Methodensammlungen veröffentlicht. Eine beispielhafte Übersicht gibt Tabelle 23.1.

Tabelle 23.1:
Messverfahren für aromatische Amine

Amin	CAS-Nr.	Messverfahren	Erscheinungsdatum
4-Aminobiphenyl	92-67-1	DGUV Information 213-502 [1] OSHA 93 [2]	1983 1982
Auramin	492-80-8	DGUV Information 213-550 [1]	1993
Benzidin	92-87-5	OSHA 65 [2] NIOSH 5509 [3]	1989 1994
p-Chloranilin	106-47-8	DGUV Information 213-552 [1] OSHA PV2109 [2]	1993 1986
4,4'-Diaminodiphenylmethan	101-77-9	DGUV Information 213-539 [1] IFA 6820 [4] OSHA 57 [2] NIOSH 5029 [3]	1994 2004 1989 1994
3,3'-Dichlorbenzidin	91-94-1	DGUV Information 213-517 [1] OSHA 65 [2]	1983 1989
3,3'-Dimethoxybenzidin	119-90-4	OSHA 71 [2]	1989
3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan	838-88-0	DGUV Information 213-551 [1]	1993
p-Kresidin	120-71-8	DGUV Information 213-553 [1]	1993
2-Methoxyanilin	90-04-0	NIOSH 2514 [3]	1994
4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin)	101-14-4	DGUV Information 213-538 [1] OSHA 71 [2]	1987 1989
4,4'-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin)	101-61-1	DGUV Information 213-557 [1]	1995
2-Naphthylamin	91-59-8	DGUV Information 213-509 [1] OSHA 93 [2]	1983 1992
o-Toluidin	95-53-4	DGUV Information 213-549 [1] IFA 8775 [4] OSHA 73 [2] OSHA 71 [2] NIOSH 2017 [3]	1992 2004 1988 1989 1998
2,4-Toluylendiamin	95-80-7	DGUV Information 213-545 [1] OSHA 65 [2] NIOSH 5516 [3]	1990 1989 1994
Amine, aromatische		IFA 6075 [4]	1992
Amines, aromatic		NIOSH 2002 [3]	1994
Aromatic amines		MDHS 75 [5]	1993

Ein wünschenswertes „Universalmessverfahren“ für eine Vielzahl aromatischer Amine, das z. B. aufgrund ähnlicher chemischer Eigenschaften (Basizität) möglicherweise denkbar wäre, konnte bisher nicht entwickelt werden. Das Verfahren für aromatische Amine des IFA, Kennzahl 6075, wurde nur für „kohlestämmige“ Amine (Anilin, Toluidine, Amino-PAK) auf einer Kokerei erprobt und teilvalidiert und ist zudem in der Anwendung sehr aufwendig. Das NIOSH-Verfahren 2002 „Amines, aromatic“ bezieht sich ebenfalls nur auf wenige Amine (Anilin, o-Toluidin, 2,4-Xylidin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-p-toluidin) und ist nur für einige der Stoffe voll validiert. Ähnliches gilt für das Verfahren MDHS 75 von HSE, das die Amine o-Chloranilin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin) berücksichtigt.

Aromatische Amine können aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit (Feststoffe) teilweise bzw. überwiegend partikelförmig auftreten. An entsprechenden Arbeitsplätzen ist daher zu prüfen, ob bei der Probenahme die Bedingungen für die Erfassung der ein-atembaren Fraktion eingehalten werden und die Partikel- und die Dampfreaktion simultan gesammelt werden müssen.

Da die Substanzklasse der aromatischen Amine aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften analytisch schwierig zu handhaben ist (siehe oben), empfiehlt es sich, ältere Messdaten aufgrund der Weiterentwicklung der zur Verfügung stehenden Analysentechniken im Einzelfall kritisch zu prüfen.

23.2 Azofarbstoffe

Für die Messung von Azofarbstoffen gibt es unseres Wissens derzeit nur ein veröffentlichtes Luftmessverfahren für Arbeitsplätze (NIOSH 5013), das für die Messung von Benzidin-, o-Toluidin- und o-Dianisidin-Farbstoffen teilvalidiert ist [3]. Weitere Verfahren, die Aussagen im Hinblick auf die Konzentration krebserzeugender Anteile gestatten, sind den Autoren nicht bekannt.

Für die Analyse von Materialproben auf potenziell freisetzbare Amine aus Azofarbstoffen existieren hingegen Normen, die im Bereich der Bedarfsgegenstände angewendet werden [6 bis 9].

- Textilien: DIN EN 14362-1 und -3

Verfahren für die Bestimmung bestimmter aromatischer Amine aus Azofarbstoffen

- Leder: DIN EN ISO 17234-1 und -2

Chemische Prüfungen zur Bestimmung bestimmter Azofarbstoffe in gefärbten Ledern

23.3 Aromatische Amine in biologischem Material (Biomonitoring)

Zurzeit stehen für ein Biomonitoring aromatischer Amine zwei Möglichkeiten zur Verfügung:

- Bestimmung der unmetabolisierten aromatischen Amine und/oder ihrer Phase-II-Konjugate im Urin als Marker für die Exposition der vorangegangenen Arbeitsschicht bzw. die kurz zurückliegende Exposition (Kurzzeitmarker),
- Bestimmung der Hämoglobinaddukte aromatischer Amine nach Isolierung des roten Blutfarbstoffs aus Blut als Maß für die mittlere Exposition der letzten vier Monate (Langzeitmarker).

Für das Biomonitoring aromatischer Amine beschreibt die Fachliteratur eine Vielzahl analytischer Verfahren. In Abhängigkeit von den chemisch-physikalischen Eigenschaften der jeweiligen Analyten unterscheiden sich die Messverfahren zumeist in der Probenvorbereitung bzw. -aufarbeitung. Vor dem Hintergrund der in der Regel niedrig vorliegenden Konzentrationen und den hoch komplexen biologischen Matrices Blut bzw. Urin hat sich zur quantitativen Bestimmung die massenselektive Detektion nach kapillargaschromatographischer Trennung bewährt. Sofern isotope markierte Analoga der Analyten verfügbar sind, sollten diese zur internen Standardisierung verwendet werden. Weniger spezifische Detektionsverfahren können zu falsch positiven oder falsch zu hohen Analyseergebnissen führen und werden zumeist nur in Verfahren eingesetzt, die sich auf einen einzelnen Analyten konzentrieren.

23.4 Grundlagen der Verfahren zur Bestimmung aromatischer Amine im Urin

Aromatische Amine werden im Urin sowohl in konjugierter als auch in freier Form ausgeschieden. In der Regel wird zur Freisetzung der entsprechenden Phase-II-Konjugate mit saurer Hydrolyse gearbeitet. Zur Probenaufarbeitung wird zumeist die Flüssig/flüssig-Extraktion eingesetzt, gelegentlich auch in Kombination mit Hin- und Rückextraktion. Halogenierte aromatische Amine können auch mittels Wasserdampfdestillation von der biologischen Matrix abgetrennt werden. Die in den Extrakten vorliegenden Analyten werden bei einem Großteil der Messverfahren unter Verwendung von Pentafluorpropionsäureanhydrid oder Heptafluorbuttersäureanhydrid derivatisiert und nach kapillargaschromatographischer Trennung mit einem massenselektiven Detektor quantifiziert. Dabei kommen als Technik sowohl die Elektronenstoßionisation (EI) als gelegentlich auch die negative chemische Ionisation (NCI) zum Einsatz. Neuere Verfahren nutzen auch die Tandemmassenspektroskopie (MS/MS).

23.5 Grundlagen der Verfahren zur Bestimmung der Hämoglobinaddukte

Zur Bestimmung der Hämoglobinaddukte aromatischer Amine muss zunächst das Hämoglobin aus der Erythrozytenfraktion des Blutes isoliert und weiter aufgereinigt werden. Die in Form eines Sulfin säureamids kovalent an die b-93-Thiofunktion des Cysteins des Hämoglobins gebundenen aromatischen Amine

werden anschließend durch Hydrolyse (zumeist alkalisch) freigesetzt und können dann nach Flüssig/flüssig- oder Festphasenextraktion von der Matrix abgetrennt werden. Die nun frei vorliegenden Amine werden vorwiegend mit Pentafluorpropionsäureanhydrid oder Heptafluorbuttersäureanhydrid derivatisiert und nach kapillargaschromatographischer Trennung mit einem massenselektiven Detektor quantifiziert. Aufgrund der vergleichsweise geringen Adduktkonzentrationen, die teilweise im Bereich von wenigen ng pro Liter Blut bzw. pmol pro g Hämoglobin liegen, kommt hier als Ionisationsverfahren zumeist die NCI zum Einsatz.

Hinsichtlich der Beurteilung von Biomonitoringwerten von aromatischen Aminen ist zu beachten, dass die im Urin erfassten Metabolite (unverändertes Amin sowie seine Konjugate) in der Regel weniger als 5 % der aufgenommenen Dosis ausmachen. Aromatische Amine unterscheiden sich zudem teils erheblich in ihrem Potenzial zur Bildung von Hb-Addukten. So bildet beispielsweise 4-Aminobiphenyl fast 2 500-fach höhere Hb-Adduktrate als 2-Naphthylamin im Tierversuch (Ratte).

Literatur

- [1] DGUV Information 213-500: Von den Unfallversicherungsträgern anerkannte Analysenverfahren zur Feststellung der Konzentration krebserzeugender Arbeitsstoffe in der Luft in Arbeitsbereichen (bisher: BGI 505). Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin
- [2] Index of Sampling and Analytical Method. Hrsg.: Occupational Safety and Health Administration. <https://osha.gov/dts/sltc/methods/toc.html>
- [3] NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM). Hrsg.: National Institute for Occupational Safety and Health. <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/>
- [4] IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Erich Schmidt, Berlin – Losebl.-Ausg. 1989
- [5] Methods for the Determination of Hazardous Substances. Hrsg.: Health and Safety Executive (HSE), Großbritannien. <http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs>
- [6] DIN EN 14362-1: Textilien – Verfahren für die Bestimmung bestimmter aromatischer Amine aus Azofarbstoffen – Teil 1: Nachweis der Verwendung bestimmter Azofarbstoffe mit und ohne Extraktion der Faser (4/2012). Beuth, Berlin 2012
- [7] DIN EN 14362-3: Textilien – Verfahren für die Bestimmung bestimmter aromatischer Amine aus Azofarbstoffen – Teil 3: Nachweis der Verwendung gewisser Azofarbstoffe, die 4-Aminoazobenzol freisetzen können (9/2012). Beuth, Berlin 2012
- [8] DIN EN ISO 17234-1: Leder – Chemische Prüfungen zur Bestimmung bestimmter Azofarbstoffe in gefärbten Ledern – Teil 1: Bestimmung bestimmter aromatischer Amine aus Azofarbstoffen (6/2010). Beuth, Berlin 2010
- [9] DIN EN ISO 17234-2: Leder – Chemische Prüfungen – Bestimmung bestimmter Azofarbstoffe in gefärbten Ledern – Teil 2: Bestimmung von 4-Aminoazobenzol (6/2011). Beuth, Berlin 2011

24 Statistische Daten der Berufskrankheitsfälle

Die Datenbasis der Tabellen 24.1 bis 24.3 bezieht sich auf die Geschäftsergebnisse der Unfallversicherungsträger (UV-Träger) der gewerblichen Wirtschaft und der öffentlichen Hand.

Die Verdachtsanzeigen haben sich nach dem derzeitigen Stand ab 2008 auf einem hohen Niveau stabilisiert. Im Trend erkennbar ist ein Anstieg der Anerkennungen und der neuen BK-Renten. Unverkennbar ist, dass diese „Krebs“-Berufskrankheit in der Regel keine tödlich verlaufende Krankheit ist.

Nach den Tabellen 24.2 und 24.3 ist der am meisten betroffene UV-Träger die Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie.

Ausgehend von einer mittleren Latenzzeit von 37,9 Jahren [1] ist davon auszugehen, dass die BK 1301 auch in den nächsten Jahren eine bedeutende Rolle in der Praxis der UV-Träger einnehmen wird (Tabelle 24.4).

Tabelle 24.1:

Anzeigen auf Verdacht, Anerkennungen, erstmalige Rentengewährung und Anzahl der Todesfälle im Zeitraum von 1997 bis 2011

Jahr	Geschäftsergebnisse 1301 Aromatische Amine			
	Anzeigen auf Verdacht	Anerkannte BKen	Neue BK-Renten	Todesfälle Berufserkrankter
1997	281	89	83	23
1998	368	83	80	25
1999	363	83	73	23
2000	345	93	72	25
2001	398	105	98	21
2002	439	90	88	25
2003	456	134	127	26
2004	543	102	88	31
2005	633	107	99	16
2006	613	116	107	23
2007	890	94	82	18
2008	1 115	117	100	14
2009	1 292	169	150	27
2010	1 138	152	143	32
2011	1 192	164	149	33

© DGUV Referat Statistik Leistungen, Berufskrankheiten, Sonderaufgaben
53757 Sankt Augustin; erstellt am 9. April 2013

24 Statistische Daten der Berufskrankheitsfälle

Tabelle 24.2:
Anzeigen auf Verdacht nach UV-Trägern im Zeitraum von 1997 bis 2011

Geschäftsergebnisse Anzeigen auf Verdacht 1301 Aromatische Amine																
UV-Träger	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	Gesamt
BG Rohstoffe und chemische Industrie	134	168	163	142	136	154	159	183	163	182	265	326	344	314	357	3 190
BG Holz und Metall	40	49	46	56	80	76	87	99	147	139	198	261	333	269	291	2 171
BG Energie Textil Elektro Medien-erzeugnisse	29	33	42	34	48	50	46	61	84	67	102	137	133	112	128	1 106
BG der Bauwirtschaft	46	55	54	58	63	79	97	111	124	101	154	161	229	232	215	1 779
BG Nahrungsmittel und Gastgewerbe	3	4	3	3	7	2	6	2	4	4	11	22	12	12	5	100
BG Handel und Warendistribution	9	15	22	11	10	18	18	17	32	26	34	52	41	38	41	384
BG für Transport und Verkehrswirtschaft	2	3	3	3	5	6	5	10	14	15	15	25	21	27	26	180
Verwaltungs-BG	2	10	7	14	7	13	9	15	16	28	30	26	43	37	38	295
BG Gesundheitsdienst und Wohlfahrtspflege	5	4	6	1	12	16	14	27	24	29	47	68	69	51	45	418
UV-Träger der öffentlichen Hand	11	27	17	23	30	25	15	18	25	22	34	37	67	46	46	443
Gesamt	281	368	363	345	398	439	456	543	633	613	890	1 115	1 292	1 138	1 192	10 066

© DGUV Referat Statistik Leistungen, Berufskrankheiten, Sonderaufgaben
53757 Sankt Augustin; erstellt am 9. April 2013

Tabelle 24.3:
Anerkennungen nach UV-Trägern im Zeitraum von 1997 bis 2011

Geschäftsergebnisse Anerkannte BKen 1301 Aromatische Amine																
UV-Träger	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	Gesamt
BG Rohstoffe und chemische Industrie	48	51	43	45	65	54	73	34	43	33	30	41	63	63	56	742
BG Holz und Metall	7	4	6	7	3	2	6	5	9	14	8	11	19	12	16	129
BG Energie Textil Elektro Medien-erzeugnisse	3	4	4	8	8	8	7	8	11	10	9	6	10	16	12	124
BG der Bauwirtschaft	22	15	20	20	23	17	30	35	27	30	20	14	30	15	45	363
BG Nahrungsmittel und Gastgewerbe	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1
BG Handel und Warendistribution	2	4	3	2	1	1	1	1	2	1	0	2	5	4	1	30
BG für Transport und Verkehrswirtschaft	4	1	1	1	1	0	1	2	1	0	0	3	4	1	0	20
Verwaltungs-BG	1	2	1	1	2	2	2	2	0	0	1	4	1	3	5	27
BG Gesundheitsdienst und Wohlfahrtspflege	0	2	3	2	2	6	13	14	14	25	24	34	33	38	28	238
UV-Träger der öffentlichen Hand	2	0	2	7	0	0	1	1	0	2	2	2	4	0	1	24
Gesamt	89	83	83	93	105	90	134	102	107	116	94	117	169	152	164	1 698

© DGUV Referat Statistik Leistungen, Berufskrankheiten, Sonderaufgaben
53757 Sankt Augustin; erstellt am 9. April 2013

Tabelle 24.4:
Anerkennungen im Zeitraum von 2002 bis 2011 nach dem dokumentierten Beginn der Einwirkung

Berufskrankheiten-Dokumentation (BK-DOK) – Gewerbliche Wirtschaft Beruflich verursachte Krebserkrankungen 2002 bis 2011 1301 Aromatische Amine	
Beginn der Einwirkung (Kalenderjahr)	Zahl der Fälle
Keine Angabe	14
1930 bis 1934	4
1935 bis 1939	14
1940 bis 1944	20
1945 bis 1949	123
1950 bis 1954	222
1955 bis 1959	218
1960 bis 1964	179
1965 bis 1969	147
1970 bis 1974	110
1975 bis 1979	63
1980 bis 1984	30
1985 bis 1989	13
1990 bis 1994	13
1995 bis 1999	5
2000 bis 2004	1
2005 bis 2009	3
ab 2010	1
Gesamt	1 180

© DGUV Referat Statistik Leistungen, Berufskrankheiten, Sonderaufgaben
53757 Sankt Augustin; erstellt am 9. April 2013

Literatur

- [1] Butz, M.: Dokumentation des Berufskrankheiten-Geschehens in Deutschland. Beruflich verursachte Krebserkrankungen. Eine Darstellung der im Zeitraum 1978 bis 2010 anerkannten Berufskrankheiten. 10. Aufl. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin 2012

