

1/2019

## BK-Report



### Aromatische Amine

Eine Arbeitshilfe in  
Berufskrankheiten-Feststellungsverfahren



Zusammengestellt von: Yvonne Giesen und Wolfgang Pflaumbaum  
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA),  
Sankt Augustin

Herausgeber: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e. V. (DGUV)  
Glinkastr. 40  
10117 Berlin  
Telefon: 030 13001-0  
Telefax: 030 13001-9876  
Internet: [www.dguv.de](http://www.dguv.de)  
E-Mail: [info@dguv.de](mailto:info@dguv.de)

ISBN: 978-3-948657-03-1

5. aktualisierte Auflage des BK-Reports 1/2009  
– November 2019 –

## Kurzfassung

### Aromatische Amine – Eine Arbeitshilfe in Berufskrankheiten-Ermittlungsverfahren

Im Ermittlungsverfahren zur Bestimmung der Einwirkungen am Arbeitsplatz zur Berufskrankheit 1301 „Schleimhautveränderungen, Krebs oder andere Neubildungen der Harnwege durch aromatische Amine“ ergeben sich bei der Bearbeitung in der Regel eine Reihe von Problemen. 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 aktualisiert die 4. Auflage aus dem Jahr 2018. Er gliedert sich in allgemeine, branchenübergreifende und branchenspezifische Kapitel. Die allgemeinen Abschnitte erläutern die chemischen Strukturen

und geben Identifizierungshilfen mittels synonyme 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 the investigative procedure for determining the workplace exposures relevant to occupational disease (BK No. 1301, changes to the mucous membranes, cancer or other growths in the urinary tract caused by aromatic amines, the case manager generally faces 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 des investigations visant à déterminer les facteurs qui, sur le lieu de travail, sont susceptibles d'être liés 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 syno-

nymes 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

En el procedimiento de investigación para determinar los impactos en el puesto de trabajo respecto a la enfermedad ocupacional 1301 «Alteraciones de las mucosas, cáncer u otras neoplasias de las vías urinarias a causa de las aminas aromáticas», la persona responsable se enfrenta por regla general a toda una serie de problemas. La investigación se extiende, debido a los prolongados períodos 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 disponible, 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

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeine Informationen zu aromatischen Aminen</b> .....	<b>13</b>
2.1	Struktur und Bezeichnungen.....	13
2.2	Physikalische und chemische Eigenschaften sowie Bildung aus anderen chemischen Stoffen.....	17
<b>3</b>	<b>Allgemeine Informationen zu Azofarbstoffen</b> .....	<b>19</b>
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.....	23
3.7	Azopigmente .....	24
<b>4</b>	<b>Gesetzliche Regelungen zu aromatischen Aminen</b> .....	<b>29</b>
4.1	Einstufung – Historische Entwicklung des Regelwerkes .....	29
4.2	Verbote und Beschränkungen .....	32
4.3	Beurteilungsmaßstäbe für die inhalative Exposition.....	34
4.4	Auslösung arbeitsmedizinischer Vorsorgeuntersuchungen .....	36
4.5	Regelungen in der DDR .....	36
<b>5</b>	<b>Gesetzliche Regelungen zu Azofarbstoffen</b> .....	<b>39</b>
5.1	Einstufung.....	39
5.2	Weitere Regelungen zu Azofarbstoffen .....	39
<b>6</b>	<b>Allgemeine Vorbemerkungen zu den Kapiteln 7 bis 21</b> .....	<b>43</b>
<b>7</b>	<b>Chemische Industrie – Herstellung, Abfüllen und Weiterverarbeitung von Aminen</b> .....	<b>45</b>
7.1	3,3'-Dichlorbenzidin (CAS-Nr. 91-94-1).....	45
7.2	4,4'-Diaminodiphenylmethan (CAS-Nr. 101-77-9) .....	45
7.3	4,4'-Methylenbis(2-chloranilin) (CAS-Nr. 101-14-4).....	46
7.4	o-Toluidin (CAS-Nr. 95-53-4) .....	46
7.5	2,4-Toluylendiamin (CAS-Nr. 95-80-7) .....	46
7.6	2-Amino-4-nitrotoluol (CAS-Nr. 99-55-8).....	47
7.7	Auramin (CAS-Nr. 492-80-8) .....	47
7.8	3,3'-Diaminobenzidin (CAS-Nr. 91-95-2) .....	47
7.9	3,3'-Dimethoxybenzidin (CAS-Nr. 119-90-4) .....	48
7.10	3,3'-Dimethylbenzidin (CAS-Nr. 119-93-7) .....	48
7.11	p-Kresidin (CAS-Nr. 120-71-8) .....	49
7.12	p-Chloranilin (CAS-Nr. 106-47-8) .....	49
7.13	p-Toluidin (CAS-Nr. 106-49-0).....	51
7.14	3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan (CAS-Nr. 838-88-0) .....	52
7.15	4,4'-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin) (CAS-Nr. 101-61-1) .....	53
7.16	o-Phenylendiamin (CAS-Nr. 95-54-5) .....	53
7.17	4-Aminoazobenzol (CAS-Nr. 60-09-3) .....	55
7.18	m-Phenylendiamin (CAS-Nr. 108-45-2) .....	55
<b>8</b>	<b>Gummiindustrie</b> .....	<b>57</b>
8.1	Aromatische Amine als Alterungsschutz- und Antioxidationsmittel.....	57
8.2	Aromatische Amine als Vernetzer, Härter und Vulkanisationsbeschleuniger.....	60
8.3	Ermittlung der Exposition .....	61
8.4	Zusammenfassung .....	65

<b>9</b>	<b>Kohle, Erdöl, Holz und Folgeprodukte .....</b>	<b>67</b>
9.1	Steinkohle.....	67
9.2	Braunkohle.....	72
9.3	Bitumen .....	72
9.4	Holz .....	72
<b>10</b>	<b>Synthetische organische Farbstoffe .....</b>	<b>75</b>
10.1	Vorbemerkungen.....	75
10.2	4-Aminobiphenyl.....	76
10.3	2-Naphthylamin .....	77
10.4	1-Naphthylamin .....	78
10.5	Benzidin.....	81
10.6	4-Chlor-o-toluidin .....	82
10.7	o-Toluidin .....	83
10.8	Exposition .....	86
<b>11</b>	<b>Bauindustrie .....</b>	<b>89</b>
11.1	Dachdecker und Bauwerksisolierer .....	89
11.2	Korrosionsschutz und Stahlwasserbau.....	91
11.3	Feuerungsbau .....	92
11.4	Malerhandwerk .....	95
11.5	Holzschutz .....	103
11.6	Schornsteinfeger.....	105
11.7	Kampfmittelbeseitigung und Sanierung von Rüstungsaltslasten .....	106
11.8	Parkettleger .....	110
11.9	Straßenbau .....	110
11.10	Säureschutzbau und Beschichtungsarbeiten .....	113
11.11	Fliesenleger.....	114
11.12	Teer-Altmaterial .....	114
11.13	Inertol .....	115
<b>12</b>	<b>Schreiner- und Tischlerhandwerk .....</b>	<b>119</b>
12.1	Einleitung.....	119
12.2	Holzbeizen – Inhaltsstoffe, Rezepturen, Verarbeitung.....	119
12.3	Expositionsbeschreibung .....	122
<b>13</b>	<b>Metallindustrie.....</b>	<b>125</b>
13.1	Gießereien .....	125
13.2	Rissprüfungen im Farbeindringverfahren.....	128
13.3	Thermische Bearbeitung polyurethanbeschichteter Bleche .....	129
13.4	Farben und Lacke .....	129
13.5	Aromatische Amine und Azofarbstoffe in Mineralölprodukten .....	131
13.6	Aluminiumherstellung nach dem Söderberg-Verfahren.....	137
<b>14</b>	<b>Textil- und Bekleidungsfertigung.....</b>	<b>141</b>
14.1	Textilveredelungsindustrie (Färberei, Druckerei).....	141
14.2	Kürschnerhandwerk.....	143
<b>15</b>	<b>Druckindustrie .....</b>	<b>145</b>
15.1	Einleitung.....	145
15.2	Druckverfahren und deren Farbsysteme .....	145
15.3	Pigmente in Druckfarben – Gesamtschau.....	146
15.4	Pigmente in Druckfarben auf der Basis von Aminen der Kategorie 1A oder 1B .....	146
15.5	Gesetzliche Grundlagen für spezielle Anwendungen .....	147
15.6	Echtheit und Stabilität von Pigmenten .....	147
15.7	Vorkommen aromatischer Amine in Hilfsstoffen in der Druckindustrie .....	148
15.8	Zusammenfassung .....	148

<b>16</b>	<b>Lederindustrie</b> .....	<b>151</b>
16.1	Leder und Rauchwaren .....	151
16.2	Holzbeizen in der Polstermöbelindustrie.....	153
16.3	Aromatische Amine bei der Herstellung von Gummi und Kunststoff .....	153
16.4	Arbeitsplatzmessungen .....	154
16.5	Ermittlung bei angezeigten Berufskrankheiten .....	154
<b>17</b>	<b>Friseurhandwerk</b> .....	<b>157</b>
17.1	Verwendung aromatischer Amine in Friseurchemikalien.....	157
17.2	Arbeitstechnische Rahmenbedingungen und Exposition beim Umgang mit Haarfärbemitteln, die aromatische Amine enthalten .....	158
17.3	Bewertung der beruflichen Exposition gegenüber Haarfarben .....	159
17.4	Vorgehensweise im Falle von Berufskrankheiten-Verfahren bei Frisuren.....	159
<b>18</b>	<b>Feuerfestindustrie</b> .....	<b>161</b>
18.1	Feuerfestmaterialien.....	161
18.2	Produktion von Feuerfestmaterialien .....	161
18.3	Teer- und teerpechgebundene Feuerfestmaterialien .....	161
<b>19</b>	<b>4,4'-Diaminodiphenylmethan als Härter und Vernetzer für Epoxidharzformulierungen</b> .....	<b>163</b>
<b>20</b>	<b>Gastronomiebetriebe</b> .....	<b>165</b>
<b>21</b>	<b>Lebensmittel</b> .....	<b>167</b>
21.1	Verwendung von Azofarbstoffen .....	167
21.2	Der Räucherprozess.....	171
21.3	Das Fasspichen .....	172
<b>22</b>	<b>Hintergrundbelastung</b> .....	<b>173</b>
<b>23</b>	<b>Auswertung der „Datensammlung DDR-Produkte“ der BAuA</b> .....	<b>175</b>
<b>24</b>	<b>Analytik</b> .....	<b>177</b>
24.1	Aromatische Amine in Luft .....	177
24.2	Azofarbstoffe.....	178
24.3	Aromatische Amine in biologischem Material (Biomonitoring) .....	178
24.4	Grundlagen der Verfahren zur Bestimmung aromatischer Amine im Urin .....	179
24.5	Grundlagen der Verfahren zur Bestimmung der Hämoglobinaddukte .....	179
<b>25</b>	<b>Statistische Daten der Berufskrankheitsfälle</b> .....	<b>181</b>
	<b>BK-Report 1/2009 „Aromatische Amine“ – Hinweise zur 5. Auflage</b> .....	<b>185</b>
	<b>Autorinnen und Autoren</b> .....	<b>187</b>



# 1 Einleitung

„Schleimhautveränderungen, Krebs oder andere Neubildungen der Harnwege durch aromatische Amine“ können als Berufskrankheit seit 1937 anerkannt werden. Nach dem Merkblatt zur BK-Nr. 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 der Wissenschaftlichen Stellungnahme aus dem Jahre 2016 [3] sind Azofarbstoffe, aus denen humankanzerogene aromatische Amine freigesetzt werden können, und der Herstellungsprozess für Auramin geeignet, Krebs der Harnwege hervorzurufen.

Nach der zuvor genannten Wissenschaftlichen Stellungnahme kann auch bei langjähriger intensiver Verwendung von permanenten Haarfarben im Rahmen der Tätigkeit als Friseur/Friseurin vor dem Jahr 1977 (in der Regel länger als zehn Jahre) und Verrichtung der Arbeit ohne Handschuhe eine Anerkennung der Erkrankung als arbeitsbedingt nach BK-Nr. 1301 erfolgen.

Derzeit (Stand: November 2019) sind in Deutschland durch amtliche Vorschriften (CLP-Verordnung, Technische Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 905) und das Regelwerk vier Amine (Benzidin, 2-Naphthylamin, 4-Aminobiphenyl und 4-Chlor-o-toluidin) als krebserzeugend für den Menschen (K1A) eingestuft, o-Toluidin ist als krebserzeugend Kat. 1B eingestuft. Mehr als 20 weitere Amine fallen in die Kategorie K1B (krebserzeugend im Tierversuch). Darüber hinaus gilt eine Reihe von Aminen als krebverdächtig (K2).

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-Nr. 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.

Dieser Report fasst die derzeit dem Arbeitskreis vorliegenden Erkenntnisse zu krebserzeugenden aromatischen Aminen für alle bekannten betroffenen Branchen zusammen. Einheitliche Qualitätsstandards und allgemeine Werkzeuge für die Ermittlung der schädigenden Einwirkung im Berufskrankheitenverfahren beschreibt die DGUV-Handlungsempfehlung „Ermittlung und Bewertung der Einwirkung im Berufskrankheitenverfahren“ [4].

## 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 (1963), S. 129
- [2] Wissenschaftliche Stellungnahme zur Berufskrankheit Nr. 1301. GMBL. (2011) Nr. 2, S. 18
- [3] Wissenschaftliche Stellungnahme zur Berufskrankheit Nr. 1301. GMBL. (2016) Nr. 33/34, S. 687-691
- [4] DGUV-Handlungsempfehlung zur Ermittlung und Bewertung der Einwirkung im Berufskrankheitenverfahren. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e. V. (DGUV), Berlin 2019



## 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

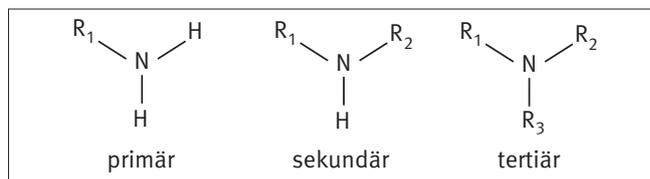


Abbildung 2.2:  
Beispiele aromatischer Amine

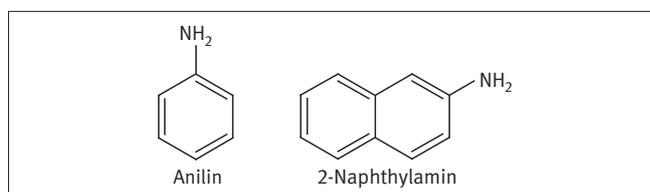


Abbildung 2.3:  
Beispiele für aliphatische Amine mit aromatischen Strukturelementen

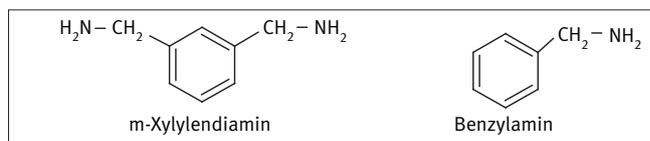


Abbildung 2.4:  
Beispiele für aromatische Heterocyclen

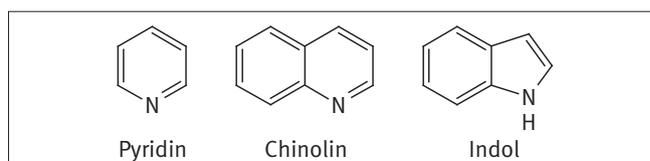
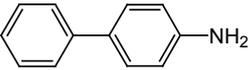
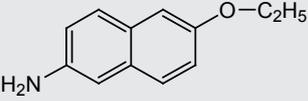
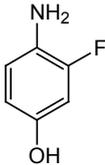
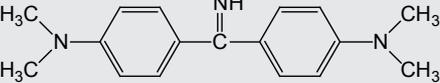
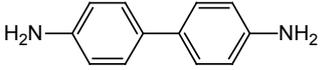
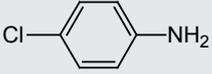
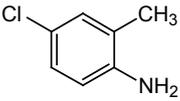
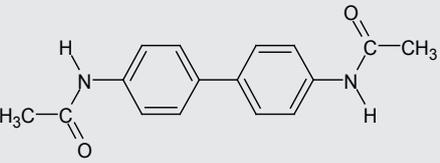
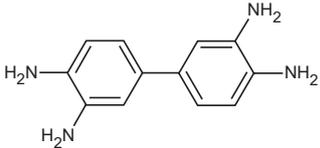


Tabelle 2.1:  
Synonyme Bezeichnungen für krebserzeugende aromatische Amine

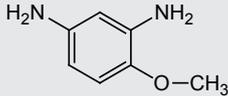
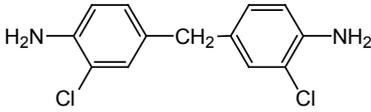
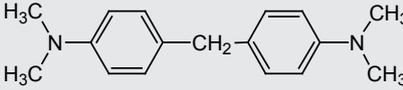
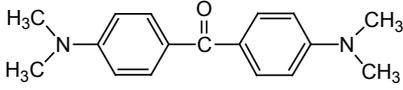
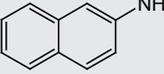
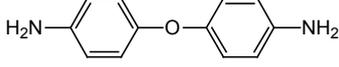
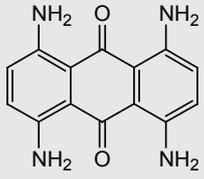
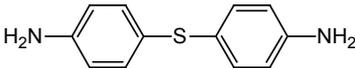
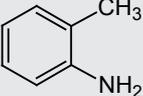
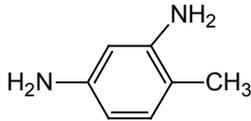
Amin	CAS-Nr.	Strukturformel	Synonyme
4-Aminoazobenzol	60-09-3		4-(Phenylazo)anilin 4-(Phenyldiazenyl)anilin 1-Amino-4-(phenylazo)benzol p-(Phenylazo)anilin AAB p-Aminodiphenylimid p-Phenylazophenylamin
2-Aminoazotoluol	97-56-3		4-Amino-2',3'-dimethylazobenzol 4-o-Tolylazo-o-tolidin o-Aminoazotoluol

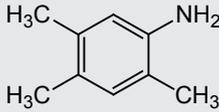
## 2 Allgemeine Informationen zu aromatischen Aminen

Amin	CAS-Nr.	Strukturformel	Synonyme
4-Aminobiphenyl	92-67-1		4-Aminodiphenyl p-Phenylanilin Biphenyl-4-ylamin p-Aminobiphenyl p-Aminodiphenyl 4-Biphenylamin Xenylamin
6-Amino-2-ethoxy-naphthalin	293733-21-8		2-Amino-6-ethoxynaphthalin 6-Ethoxy-2-naphtylamin
4-Amino-3-fluorphenol	399-95-1		2-Fluor-4-hydroxyanilin 1-Amino-2-fluor-4-hydroxybenzol
Auramin	492-80-8		Auraminbase Auremine Tetramethyldiaminodiphenylacetimin Glauramin 4,4'-Imidocarbonylbis(N,N-dimethylanilin) 4,4'-Dimethylaminobenzophenonimid 4,4'-Carbonimidoylbis(N,N-dimethylanilin) Bis(p-(dimethylamino)phenyl)methylenimin
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
3,3'-Diaminobenzidin	91-95-2		Biphenyl-3,3',4,4'-tetrayltetraamin 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl

Amin	CAS-Nr.	Strukturformel	Synonyme
4,4'-Diamino-diphenylmethan	101-77-9		DADPM DAPM Bis(p-aminophenyl)methan Dianilinmethan 4,4'-Methyldianilin Methylenbis-anilin 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
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)-dianilinhydrochlorid	569-61-9		Parafuchsin C.I. Basic Red 9
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

## 2 Allgemeine Informationen zu aromatischen Aminen

Amin	CAS-Nr.	Strukturformel	Synonyme
4-Methoxy-m-phenylen-diamin	615-05-4		2,4-Diaminoanisol 2,4-Diaminophenylmethylether 3-Amino-4-methoxyanilin 3-Amino-p-anisidin 2,4-Diamino-1-methoxybenzol 4-MMPD
4,4'-Methylenbis-(2-chloranilin)	101-14-4		2,2'-Dichlor-4,4'-methyldianilin 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'-methyldianilin 4,4'-Bis(dimethylamino)diphenylmethan N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan 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-anthrachinon	2475-45-8		C.I. Disperse Blue 1
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-phenyldiamin 2,4-Tolamin 4-Methyl-1,3-phenyldiamin asym.-m-Toluylendiamin 2,4-Diaminotoluol 3-Amino-p-toluidin 1,3-Diamino-4-methylbenzol 2,4-TDA Toluol-2,4-diamin MTD

Amin	CAS-Nr.	Strukturformel	Synonyme
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 eingestufte Stoffe 2-Methoxyanilin und o-Toluidin sind unter Normalbedingungen flüssig. Physikalische Daten der als krebserzeugend eingestuft Amine (K1A und K1B) 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 Analysenverfahren 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 Gefahrstoffliste 2018).

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).

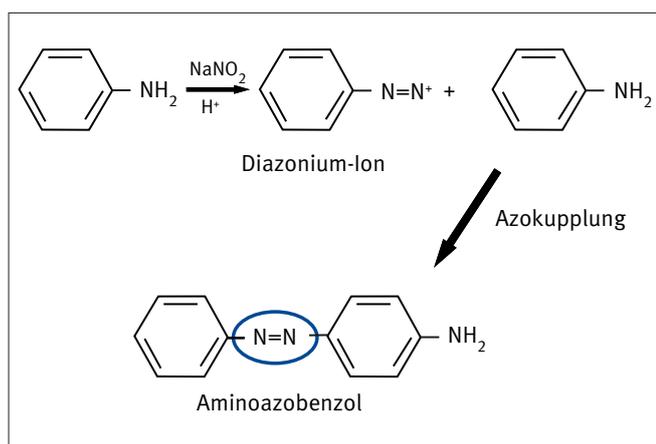
Tabelle 2.2:  
Physikalische Daten krebserzeugender aromatischer Amine

Amin	CAS-Nummer	Festpunkt in °C	Siedepunkt in °C bei 1 013 hPa	Kennzeichnung als hautgängig*
4-Aminoazobenzol	60-09-3	123 ... 126	>360	
2-Aminoazotoluol	97-56-3	101 ... 102		H
4-Aminobiphenyl	92-67-1	52 ... 54	302	H
Auramin	492-80-8	136		
Benzidin	92-87-5	128	402 (987 hPa)	H
4-Chloranilin	106-47-8	ca. 70	232	H
4-Chlor-o-toluidin	95-69-2	30	241	H
N,N'-Diacetylbenzidin	613-35-4	314 ... 316		H
3,3'-Diaminobenzidin	91-95-2	175 ... 177		H
4,4'-Diaminodiphenylmethan	101-77-9	92	398	H
3,3'-Dichlorbenzidin	91-94-1	132 ... 133		H
3,3'-Dimethoxybenzidin	119-90-4	137		H
3,3'-Dimethylbenzidin	119-93-7	129	301	H
3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan	838-88-0	155	230 ... 235 (10 ... 11 hPa)	H

Amin	CAS-Nummer	Festpunkt in °C	Siedepunkt in °C bei 1 013 hPa	Kennzeichnung als hautgängig*
4,4'-(4-Iminocyclohexa-2,5-dienylidenmethylendianilin-hydrochlorid (Parafuchsin)	569-61-9	268 ... 270**		
p-Kresidin	120-71-8	50 ... 52	235	H
2-Methoxyanilin	90-04-0	5	225	H
4-Methoxy-m-phenylendiamin	615-05-4	67 ... 68		H
4,4'-Methylenbis(2-chloranilin) (MOCA)	101-14-4	110	202 bis 204 (0,04 hPa)	H
4,4'-Methylenbis(N,N-dimethylanilin)	101-61-1	90 ... 91	390	
Michlers Keton	90-94-8	172 ... 175	>300**	
2-Naphthylamin	91-59-8	113	306	H
4,4'-Oxydianilin	101-80-4	189 ... 192**		H
4,4'-Thiodianilin	139-65-1	108		H
o-Toluidin	95-53-4	-16	200	H
2,4-Toluylendiamin	95-80-7	96 ... 99	284 ... 286	H
2,4,5-Trimethylanilin	137-17-7	68	234	H

\* Gefahrstoffliste 2018; \*\* Zersetzungstemperatur

Abbildung 2.5:  
Bildung von Azoverbindungen aus primären aromatischen Amin



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. Theoretisch können sich aus den aromatischen Isocyanaten 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) und 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), die zur Polyurethanherstellung verwendet werden, die aromatischen Amine 2,4- und 2,6-Toluylendiamin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 1,5-Diaminonaphthalin bilden. Die Hauptreaktion ist die Bildung des Polyurethans aus dem Polyalkohol und dem aromatischen Isocyanat. Zu beachten ist auch, 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.

Bei Hydrolyseversuchen mit 2,4-TDI und MDI konnten lediglich Harnstoffderivate, jedoch keine freien aromatischen Amine nachgewiesen werden [2].

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 Sulfinsäureamiden 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
- [2] Morman, W.; Vaquero, R. L.; Seel, K.: Interactions of aromatic isocyanates with N-acetyl-L-cysteine under physiological conditions: Formation of conjugates, ureas and amines. EXCLI J. (2006) Nr. 5, S. 191-208

# 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.

## 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 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].

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

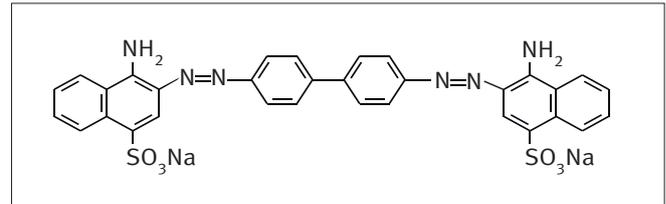
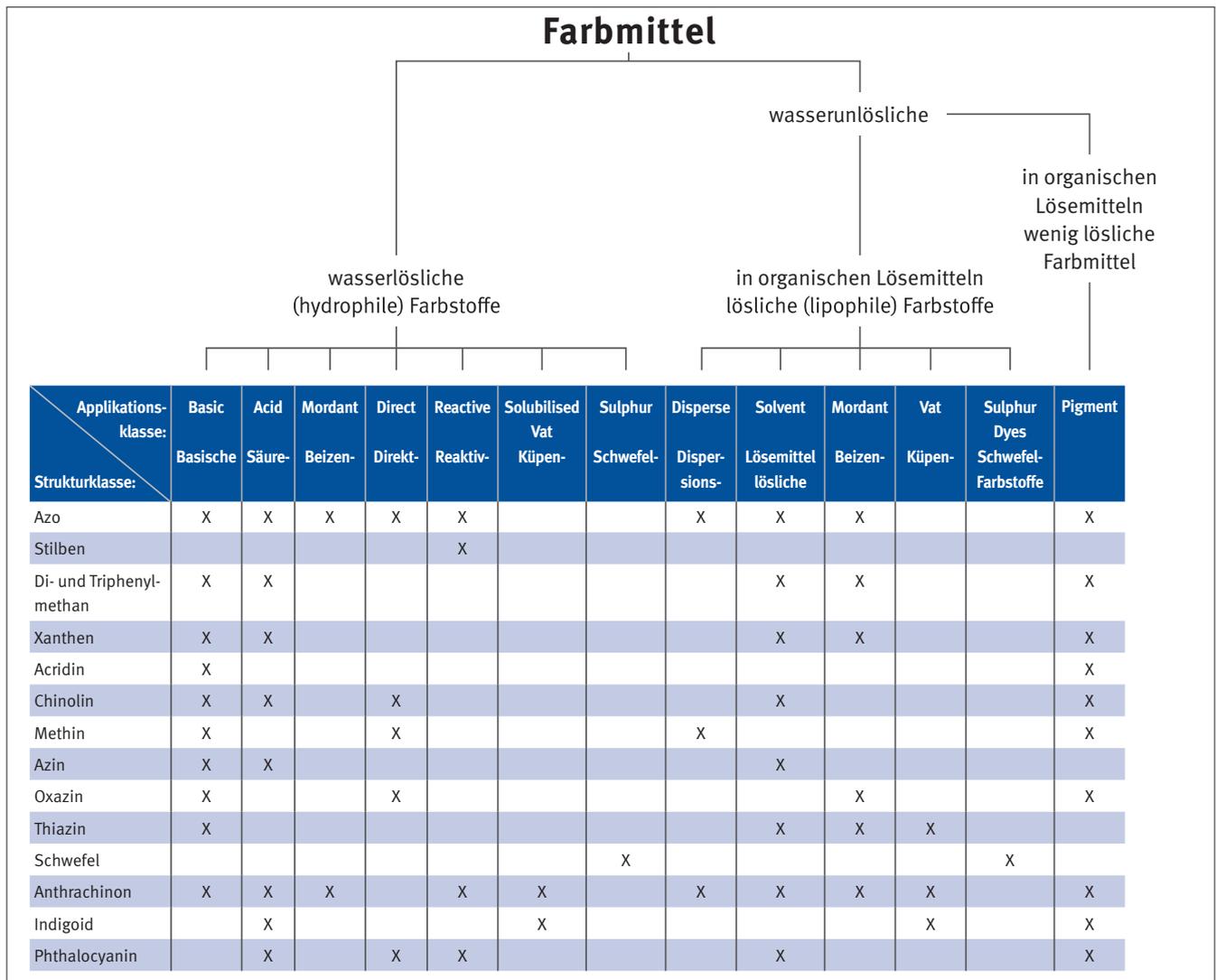


Abbildung 3.2:  
Einteilung von Farbmitteln



## 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 Diazokomponente 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 Methoxygruppe  $-\text{OCH}_3$  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.

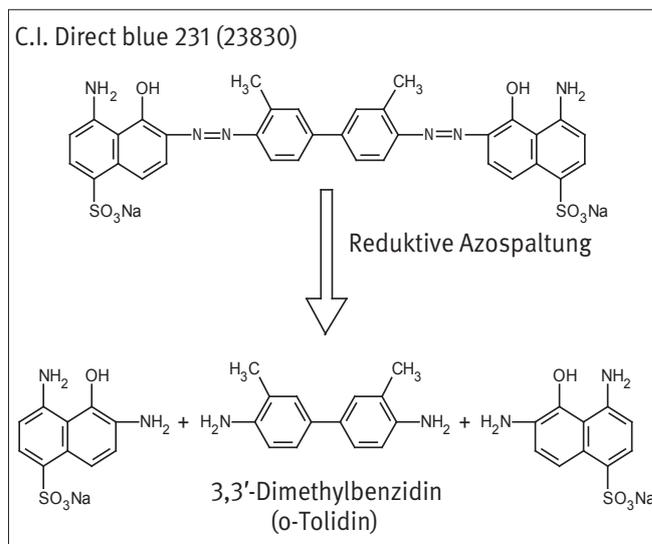
Die Substituenten am Azofarbstoffmolekül verleihen im Zusammenspiel mit den Azobindungen dem Azofarbstoff seinen charakteristischen Farbton. Von den Substituenten hängt außerdem ab, in welchem Medium der Azofarbstoff löslich ist. Azofarbstoffe mit Carbon- oder Sulfonsäuregruppen sind wasserlöslich, deren 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 Natriumdithionit 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 reaktiv 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 aller spätestens in der Leber reaktiv 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 Azofarbstoffen (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 Azofarbstoffes 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 Nagetier 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. Sie können jedoch nach Aufnahme über die Lunge und in Abhängigkeit von ihrer Größe partikeltypische Wirkungen entfalten, u. a. in Ähnlichkeit zu granulären biobeständigen Stäuben.

Allgemeine Aussagen darüber, welche Mengen an aromatischen Aminen nach dermalen oder inhalativen Exposition gegenüber Azofarbstoffen aufgenommen oder im Körper durch reduktive Spaltung gebildet werden, sind aufgrund fehlender systematischer Untersuchungen nach derzeitigem wissenschaftlichen Kenntnisstand nicht möglich.

### 3.6 Vermarktung krebs erzeugender Azofarbstoffe

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

Die Farbenindustrie hat der Erkenntnis über die krebs erzeugende Wirkung bestimmter aromatischer Amine frühzeitig Rechnung getragen und auf deren Verwendung verzichtet. So wurde 2-Naphthylamin bis 1960 [8] und 4-Aminobiphenyl 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 krebs erzeugend 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 krebs erzeugend 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 krebs erzeugenden Amine freisetzen. So stellten die großen deutschen Farbstoffhersteller 1990 keine Textilfarbstoffe mehr her, die zu diesem Zeitpunkt als krebs erzeugend (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 krebs erzeugende 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 krebs erzeugende aromatische Amine der Kategorien 1A und 1B 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-Aminobiphenyl, 2-Naphthylamin und Benzidin wurden in Deutschland nicht zur Herstellung von Azopigmenten eingesetzt. Für 4-Chlor-o-tolidin 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
- $\beta$ -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 Wetergerechtigkeit, 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.

### 3.7.1 Freisetzung von aromatischen Aminen

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 24.2 dieses Reports genannten Analysenverfahren zum Nachweis von aromatischen Aminen aus 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.

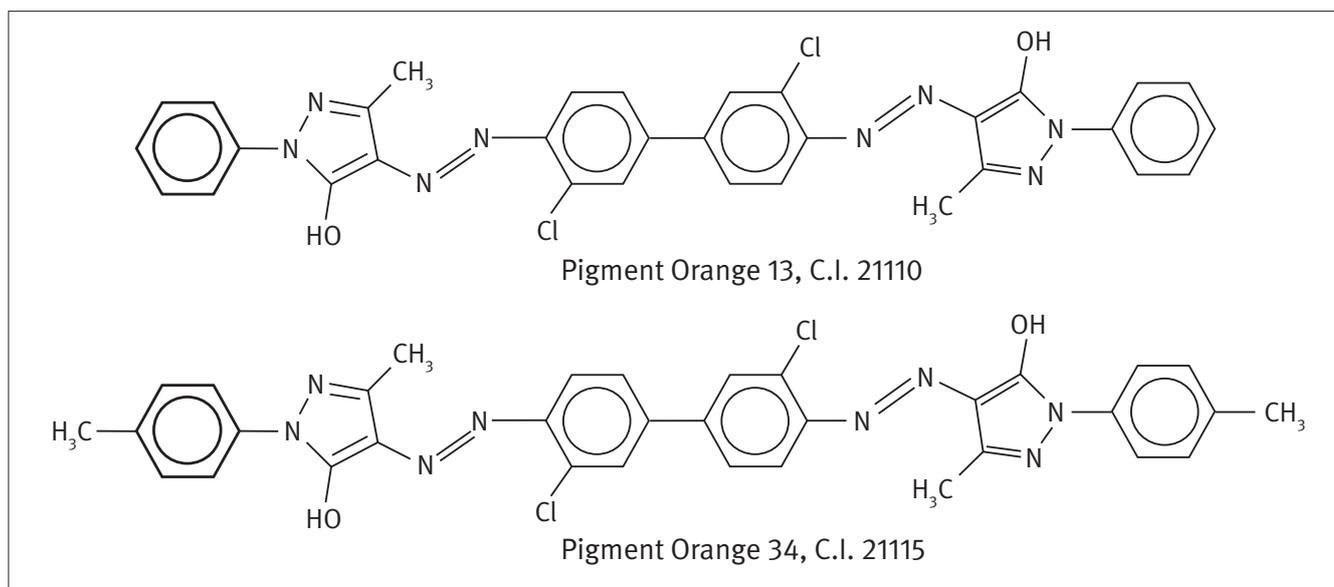
Weiterhin wird in der ETAD-Information ausgeführt, dass bei besonderen Mischungen von Pigment Black 7 (Ruß) mit Pigment Orange 13 oder Pigment Orange 34 (Abbildung 3.4) das krebserzeugende Amin 3,3'-Dichlorbenzidin unter den Bedingungen beim Textildruck freigesetzt werden kann. Die Menge des freigesetzten 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 aromatischenamins, 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 Zersetzungs-effekte 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.

### 3.7.2 Restgehalte an aromatischen Aminen

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 K1A eingestufteten Amine maximal 10 ppm als Gesamtgehalt [17].

Nach einer Mitteilung der BASF lag der Restgehalt von 3,3'-Dichlorbenzidin im Pigment Yellow 83 bei kleiner 2 ppm (entspricht Nachweisgrenze) [18].

### 3.7.3 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 [19; 20].

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 [20; 21].

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. Untersuchungen mit verschiedenen Azopigmenten ergaben keine Hinweise auf eine krebs-erzeugende Wirkung oder Bioverfügbarkeit [19; 22; 23].

### 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 krebs-erzeugender und -verdächtiger aromatischer Amine. Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz, Gefährliche Arbeitsstoffe. 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 krebs-erzeugende 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](http://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); [www.etad.com](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] 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](http://www.vdmi.de/files/SAF-P-DE.pdf)
- [18] Mitteilung der Fa. BASF, 1995
- [19] *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
- [20] *Golka, K.; Kopps, S.; Myslak, Z. W.*: Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability. Toxicol. Lett. 15 (2004) Nr. 1, S. 203-210
- [21] Azofarbstoffe und deren Hautgängigkeit beim Menschen. BGFA-Report 2. Hrsg.: BGFA

– Forschungsinstitut für Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Institut der Ruhr-Universität Bochum, 2009

- [22] F. Leuschner: Toxicology Letters 2 (1978) Nr. 5, S. 253-260
- [23] *Bartsch, W.; Berger-Preiß, E.; Dasenbrock, C.; Ernst, H.:* Bioverfügbarkeit von Azopigmenten nach Aufnahme über die Atemwege. Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin: Forschungsbericht, Fb 929. 1. Auflage. Wirtschaftsverlag NW Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven, 2001



# 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 TRgA<sup>1)</sup> 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 Anhang I der Richtlinie 67/548/EWG ergab sich aus einem gleitenden Verweis in der Gefahrstoffverordnung. Seit 1997 bzw. 2009 ist die TRGS 905 als nationale Ergänzung des Anhangs I der Richtlinie 67/548/EWG bzw. der Verordnung (EG) 1272/2008 anzusehen. Die Kategorien nach Anhang VI der EG-Richtlinie 67/548/EWG lauteten:

- **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 gelten seit dem 1. Juni 2015 vollständig. 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.

<sup>1)</sup> TRgA = Technische Regel für gefährliche Arbeitsstoffe

#### 4 Gesetzliche Regelungen zu aromatischen Aminen

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

Tabelle 4.1:  
Aromatische Amine – krebserzeugend Kategorie 1A

Aromatisches Amin	Einstufung durch				
	MAK-Werte TRGS 900	TRGS 500/910	GefStoffV	EU <sup>1)</sup>	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)	K1B	K1A 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 %

<sup>1)</sup> 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 1B

Aromatisches Amin	Einstufung durch				
	MAK-Werte TRGS 900	TRGS 500/910	GefStoffV	EU <sup>1)</sup>	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	K2	K2 (67/548/EWG) bis 1995, danach K2 (CLP)
4,4'-Carbonimidoyl-bis(N,N-dimethylanilin) [CAS-Nr. 492-80-8]	1985 III A2	1986 ≥1 % (III)	1986 Anhang II	K2	K1B
4,4'-Carbonimidoyl-bis(N,N-dimethylanilin)- monohydrochlorid [CAS-Nr. 2465-27-2]	1985 III A2		1986 Anhang II	K2	K1B
4-Chloranilin [CAS-Nr. 106-47-8]	1990 III A2	1991 ≥1 % (III)			

Aromatisches Amin	Einstufung durch				
	MAK-Werte TRGS 900	TRGS 500/910	GefStoffV	EU <sup>1)</sup>	TRGS 905
N,N'-Diacetylbenzidin [CAS-Nr. 613-35-4]				2009	
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		
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 %
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 %
3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan [CAS-Nr. 838-88-0]	1983 III A2	1984 ≥1 % (II)	1986 Anhang II		
4,4'-(4-Iminocyclohexa-2,5-dienylidenmethy- len)dianilin-hydrochlorid (C.I. Basic Red 9) [CAS-Nr. 569-61-9]				1998	
p-Kresidin [CAS-Nr. 120-71-8]	1992 III A2	1993 ≥0,1 % (II)	1993 0,01 % (§ 35)		2005 0,01 %
2-Methoxyanilin [CAS-Nr. 90-04-0]				1994	
4-Methoxy-m-phenylendiamin [CAS-Nr. 615-05-4]	1980 III B 1985 III A2	1986 ≥1 % (III)	1986 Anhang II		
4-Methyl-m-phenylendiamin [CAS-Nr. 95-80-7]	1980 III B 1985 III A2	1986 ≥1 % (III)	1986 Anhang II		
4,4'-Methylenbis(2-chloranilin) [CAS-Nr. 101-14-4] und Salze	1975 III b	1983 ≥1 % (II)	1980 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		

<sup>1)</sup> 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 Gew.-%) für Gemische (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 Gemische im § 35 festgelegt, die von der Regelgrenze in Höhe von 0,1 Gew.-% für krebserzeugende Stoffe der Kategorien 1A und 1B 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](http://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"> <li>• als Zwischenprodukt zur Herstellung von Farbstoffen</li> <li>• als Färberei- und Druckereihilfsmittel.</li> </ul>
	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"> <li>• zur Herstellung von Kautschukchemikalien,</li> <li>• als Zwischenprodukt für Fotochemikalien,</li> <li>• als Zwischenprodukt zur Herstellung von Farbstoffen.</li> </ul>
	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"> <li>• als Färberei- und Druckereihilfsmittel,</li> <li>• als Flotationsmittel,</li> <li>• als Alterungsschutzmittel für Kautschukchemikalien,</li> <li>• als Zwischenprodukt für Fotochemikalien.</li> </ul>

Jahr	Regelung
1990 GefStoffV	<p>§ 9 Abs. 9</p> <p>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:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2-Naphthylamin oder seine Salze,</li> <li>• 4-Aminodiphenyl oder seine Salze,</li> <li>• Benzidin oder seine Salze,</li> <li>• 4-Nitrodiphenyl</li> </ul> <p>Das Verbot nach Satz 1 gilt nicht für die Abgabe von Stoffen und Zubereitungen, die für Forschungs-, Entwicklungs- und Analysezwecke bestimmt sind.</p> <p>Anhang II Nr. 1.3.2:</p> <p>2-Naphthylamin, 4-Aminobiphenyl, Benzidin oder seine Salze, 4-Nitrobiphenyl</p> <p>Gefahrstoffe, die</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2-Naphthylamin oder seine Salze,</li> <li>• 4-Aminobiphenyl oder seine Salze,</li> <li>• Benzidin oder seine Salze oder</li> <li>• 4-Nitrobiphenyl</li> </ul> <p>mit einem Massengehalt von gleich oder mehr als 0,1 vom Hundert enthalten, dürfen nicht hergestellt und nicht verwendet werden. Satz 1 gilt nicht</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• für die Herstellung und Verwendung ausschließlich zu Forschungs- und wissenschaftlichen Versuchszwecken einschließlich Analysen,</li> <li>• für Tätigkeiten, die auf die sachgerechte Entsorgung abzielen,</li> <li>• 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.</li> </ul>
1993 GefStoffV	<p>§ 15 Herstellungs- und Verwendungsverbote, Abs. 1</p> <p>Nach Maßgabe des Anhangs IV bestehen Herstellungs- und Verwendungsgebote für:</p> <p>2. 2-Naphthylamin, 4-Aminobiphenyl, Benzidin, 4-Nitrobiphenyl.</p> <p>Gilt nicht für die ordnungsgemäße Abfallentsorgung.</p> <hr/> <p>§ 15a Allgemeine Beschäftigungsverbote und -beschränkungen</p> <p>(1) Arbeitnehmer dürfen den nachfolgend genannten besonders gefährlichen krebserzeugenden Gefahrstoffen nicht ausgesetzt sein:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 4-Aminobiphenyl und seinen Salzen,</li> <li>• 6-Amino-2-ethoxynaphthalin,</li> <li>• Benzidin und seinen Salzen,</li> <li>• 2-Naphthylamin und seinen Salzen.</li> </ul> <hr/> <p>Anhang IV Nr. 2</p> <p>2-Naphthylamin, 4-Aminobiphenyl, Benzidin, 4-Nitrobiphenyl</p> <p>Gefahrstoffe, die</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2-Naphthylamin oder seine Salze,</li> <li>• 4-Aminobiphenyl oder seine Salze,</li> <li>• Benzidin oder seine Salze oder</li> <li>• 4-Nitrobiphenyl</li> </ul> <p>mit einem Massengehalt 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"> <li>1. für die Herstellung und Verwendung ausschließlich zu Forschungs-, wissenschaftlichen Lehr-, Ausbildungs- und Versuchszwecken einschließlich Analysen,</li> <li>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.</li> </ol>

Jahr	Regelung
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"> <li>• 2-Naphthylamin oder seine Salze,</li> <li>• 4-Aminobiphenyl oder seine Salze,</li> <li>• Benzidin oder seine Salze oder</li> <li>• 4-Nitrobiphenyl</li> </ul> <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 1A oder 1B 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 ausschließlich 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. 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 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 <sup>1)</sup> in mg/m <sup>3</sup>	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)
4,4'-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
4-Chlor-o-toluidin [CAS-Nr. 95-69-2]	*		BArbBl. (1992) Nr. 9, S. 56 (Nr. 35)
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	9/1984	BArbBl. (1984) Nr. 9, S. 48 (Nr. 13)
	0,03	1/1994	BArbBl. (1994) Nr. 1, S. 52 (Nr. 13)
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)
p-Kresidin [CAS-Nr. 120-71-8]	0,5	10/1994	BArbBl. (1994) Nr. 10, S. 134 (Nr. 61)
2-Methoxyanilin [CAS-Nr. 90-04-0]	0,5	12/1968	Arbeitsschutz (1968) Nr. 12, S. 342
4,4'-Methylenbis(2-chloranilin) [CAS-Nr. 101-14-4] und Salze	0,02	3/1991	BArbBl. (1991) Nr. 3, S. 87 (Nr. 26)
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'-Methylendi-o-toluidin [CAS-Nr. 838-88-0]	0,1	3/1996	BArbBl. (1996) Nr. 5, S. 58 (Nr. 70)
	0,05	5/1998	
4-Methyl-m-phenylendiamin [CAS-Nr. 95-80-7]	0,1	6/1992	BArbBl. (1992) Nr. 6, S. 60 (Nr. 33)
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	1958	Arbeitsschutz (1958) S. 233
	—	1986	
	0,5	6/1992	BArbBl. (1992) Nr. 6, S. 59 (Nr. 32)
	0,5	6/2018	GMBL. (2018) Nr. 28, S. 542
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)

<sup>1)</sup> 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 2018) nur ein aromatisches Amin mit Risikokonzentrationen belegt. Die Toleranzkonzentration für 4,4'-Methyldianilin beträgt 0,7 mg/m<sup>3</sup>, die Akzeptanzkonzentration 0,07 mg/m<sup>3</sup>. 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 Risikokzept der TRGS 910 abgeleitet werden.

Es gelten die Beschränkungen nach Anhang II der GefStoffV sowie nach TRGS 900 der bindende Grenzwert der EU.

## 4.4 Auslösung arbeitsmedizinischer Vorsorgeuntersuchungen

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

- |                                    |                       |
|------------------------------------|-----------------------|
| • 4-Aminobiphenyl                  | Exposition            |
| • Benzidin und seine Salze         | Exposition            |
| • 2-Naphthylamin                   | Exposition            |
| • 3,3'-Dichlorbenzidin             | 0,1 mg/m <sup>3</sup> |
| • 2,2'-Dichlor-4,4'-methyldianilin | 0,1 mg/m <sup>3</sup> |

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 <sup>3</sup> |
| • bei kurzzeitiger Exposition (bis 1/2 h): | 0,3 mg/m <sup>3</sup> |

Die TRgA 122 galt bis zum März 1990. Bereits im November 1986 wurden jedoch die stoffspezifischen Konzentrationenwerte 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 K1A 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 K1A (hier C1) eingestuft. Für vier weitere aromatische Amine galt die Einstufung K1B (hier C2).

Tabelle 4.5:  
Aromatische Amine in der TGL 32610/02

Stoff	MAK <sub>D</sub> in mg/m <sup>3</sup>	MAK <sub>K</sub> in mg/m <sup>3</sup>	Wirkungsqualität, Teil b
4-Aminobiphenyl	---	---	C1
Anilin	0,5	1,5	AD; H
Benzidin	---	---	C1
Diaminotoluol (alle Isomeren)	---	2	---
3,3'-Dimethoxybenzidin	---	---	C2
3,3'-Dimethylbenzidin	---	---	C2
N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin	---	2	AD
4,4'-Methylenbis(2-chloranilin) (MOCA)	---	---	C2
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 Gew.-% N-Phenyl-β-naphthylamin, bezogen auf N-Phenyl-β-naphthylamin	---	0,02 R	AD
Xylidin (alle Isomeren)	10	20	H

MAK <sub>D</sub>	=	bezogen auf eine Schichtdauer von 8,75 ± 0,75 h
MAK <sub>K</sub>	=	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 Werktätigen 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 K1B 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 1A oder 1B)

Azofarbstoff	Einstufung durch				
	TRGS 900	TRGS 500/910	GefStoffV <sup>1</sup>	EU	TRGS 905
Azofarbstoffe, die krebserzeugende Amine abspalten können	1988 III A1/2	1990/91	1990 (hydro) 1991 (lipo) Anhang II  1993 (§ 35)		2005
Azofarbstoffe auf Benzidinbasis	1988 III A1	1990/91	1990 (hydro) 1991 (lipo) Anhang II  1993 (§ 35)	1997 K1B	2005
Azofarbstoffe auf 3,3'-Dimethoxybenzidinbasis	1988 III A2	1990/91	1990 (hydro) 1991 (lipo) Anhang II  1993 (§ 35)	1998 K1B	2005
Azofarbstoffe auf 3,3'-Dimethylbenzidinbasis	1988 III A2	1990/91	1990 (hydro) 1991 (lipo) Anhang II  1993 (§ 35)	1998 K1B	2005
(7-(4,6-Bis-(2-ammoniopropylamino)-1,3,5-triazin-2-ylamino)-4-hydroxy-3-((2-methoxyphenyl)azo)naphthalin-2-sulfonato)monoformiat [CAS-Nr. 108225-03-2]		1994	1994 (§ 35)	2001 K1B	2005

Azofarbstoff	Einstufung durch				
	TRGS 900	TRGS 500/910	GefStoffV <sup>1</sup>	EU	TRGS 905
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  1993 (§ 35)	1997 K1B	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	1990 Anhang II  1993 (§ 35)	1997 K1B	2005
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 K1B	2005
6-Hydroxy-1-(3-isopropoxypropyl)-4-methyl-2-oxo-5-[4-(phenylazo)phenylazo]-1,2-dihydro-3-pyridincarbonitril, Disperse Orange 149 [CAS-Nr. 85136-74-9]		1993	1993 Anhang II  1993 (§ 35)	2001 K1B	2005
(Methylenbis(4,1-phenylenazo(1-(3-(dimethyl-amino)-propyl)-1,2-dihydro-6-hydroxy-4-methyl-2-oxopyridin-5,3-diyll))-1,1'-dipyridiniumdichloriddihydrochlorid [EG-Nr. 401-500-5]	1988 III A1	1991	1990 Anhang II  1993 (§ 35)	2004 K1B	2005
Tetranatrium-3,3'-((1,1'-biphenyl)-4,4'-diyl-bis(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 K1B	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 K1B	

<sup>1</sup> hydro = hydrophil, lipo = lipophil

Tabelle 5.2:  
Weitere Regelungen zu Azofarbstoffen

Vorschrift	Monat/Jahr	Bemerkungen
TRGS 614 Verwendungsbeschränkungen für Azofarbstoffe, die in krebs-erzeugende 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-Diamino-anisol (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'-Methylen-di-o-toluidin (838-88-0), p-Kresidin (120-71-8), 2,2'-Dichlor-4,4'-methylen-dianilin (101-14-4), 4,4'-Oxydianilin (101-80-4), 4,4'-Thiodianilin (139-65-1), o-Toluidin (95-53-4), 4-Methyl-m-phenylen-diamin (95-80-7), 2,4,5-Trimethylanilin (137-17-7)  Ausnahmen für steuerlich begünstigte Mineralöle und Farbeindringmittel
	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  Ausnahme nur noch für Mineralöle
	3/2001	Übernahme der Verbote aus der Bedarfsgegenständeverordnung

Vorschrift	Monat/Jahr	Bemerkungen
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.tegewa.de/infos/trgs-614-azofarbstoffe.html](http://www.tegewa.de/infos/trgs-614-azofarbstoffe.html), siehe auch IFA-Ringbuch Nr. 9102
- [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](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. BArdBl. (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 21

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 Amininen, 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 (K1A und K1B, sowie in einigen Fällen zusätzlich K2), 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/m<sup>3</sup>. Konzentrationsspitzen liegen zwischen 0,01 und 0,03 mg/m<sup>3</sup>.*

#### 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/m<sup>3</sup>.*

*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/m<sup>3</sup>, das 95-Perzentil <0,02 mg/m<sup>3</sup>.

- Verarbeitung

Der Maximalwert von 24 Messwerten betrug 0,22 mg/m<sup>3</sup>; 14 Werte lagen unterhalb von 0,02 mg/m<sup>3</sup>.

## 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/m<sup>3</sup>). In 5 Fällen wurden Werte von 0,1 bis 1 mg/m<sup>3</sup> 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/m<sup>3</sup> festgestellt (Expositionsdauer 2 Stunden).

- Verladung

Im Zusammenhang mit Verladearbeiten wurden zwei Kurzzeitwerte (unter 1 Stunde) von 0,05 mg/m<sup>3</sup> gemessen.

**Expositionswerte von 2000 bis 2007 [2]:**

Bei fünf Schichtmessungen beim Einsatz in geschlossenen Anlagen wurden Konzentrationen zwischen 0,001 und 0,004 mg/m<sup>3</sup> ermittelt.

**7.3 4,4'-Methylenbis(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/m<sup>3</sup> und 0,18 mg/m<sup>3</sup> vor. In dem Betrieb mit der höchsten vorgefundenen Konzentration von 0,18 mg/m<sup>3</sup> konnten durch Einbau einer Absauganlage die Expositionskonzentrationen auf unter 0,02 mg/m<sup>3</sup> 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/m<sup>3</sup>). 30 % der Messergebnisse liegen im Bereich zwischen 0,01 und 1 mg/m<sup>3</sup>. Die restlichen Werte erreichen maximal 3 mg/m<sup>3</sup>.

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/m<sup>3</sup>.

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/m<sup>3</sup> gemessen. Bei der Abfüllung tragen die Arbeitnehmer persönliche Schutzausrüstung (Atenschutz, 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/m<sup>3</sup>. Das 95-Perzentil liegt bei 0,05 mg/m<sup>3</sup>, das 90-Perzentil bei 0,02 mg/m<sup>3</sup>.

**7.5 2,4-Toluyldiamin (CAS-Nr. 95-80-7)****Herstellung und Verwendung**

2,4-Toluyldiamin wird im allgemeinen im Gemisch mit anderen Isomeren durch katalytische Hydrierung (mit Raney-Nickel) von Dinitrotoluol (-Isomerengemischen) (Menge: ca. 110.000 t 2,4-TDA/Jahr/alte Bundesrepublik) hergestellt und größtenteils durch Umsetzung mit Phosgen zu Toluyldiisocyanat 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  $0,07 \text{ mg/m}^3$  lagen alle Ergebnisse unterhalb der Bestimmungsgrenze von  $0,02 \text{ mg/m}^3$  bei personenbezogener Probenahme.

#### Verwendung von 2,4-Toluylendiamin

- zur Herstellung von Toluylendiisocyanat

14 Messergebnisse (2 ortsfest/12 personenbezogen) liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze von  $0,02 \text{ mg/m}^3$ ,

- sonstige Verwendung

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

Der höchste gemessene Wert betrug  $0,04 \text{ mg/m}^3$ .

Neben der inhalativen Aufnahme kann 2,4-Toluylendiamin 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  $0,07 \text{ mg/m}^3$  ermittelt. Der arithmetische Mittelwert betrug  $0,014 \text{ mg/m}^3$ .

## 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 Fasskippvorrichtungen). 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  $0,26 \text{ mg/m}^3$ , Spitzenwerte lagen bei  $0,7 \text{ mg/m}^3$ . Ein TRK-Wert von  $0,5 \text{ mg/m}^3$  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  $0,03 \text{ mg/m}^3$ , 1 Messergebnis erreicht  $0,5 \text{ mg/m}^3$ .

Messergebnisse von  $0,5 \text{ mg/m}^3$  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  $0,08 \text{ mg/m}^3$ .

## 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/m<sup>3</sup>. Zwei Konzentrationsspitzen liegen bei 0,03 und 0,08 mg/m<sup>3</sup>. Eine ortsbezogene Messung ergab 0,01 mg/m<sup>3</sup>.

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 Diazotierungskomponente 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 mg/m<sup>3</sup> für die personenbezogenen und acht ebenfalls <0,006 mg/m<sup>3</sup> 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 mg/m<sup>3</sup>.

Die Schichtmittelwerte von zwei ortsbezogenen Arbeitsplatzmessungen liegen beide bei 0,01 mg/m<sup>3</sup>.

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 mg/m<sup>3</sup>.

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 Diazotierungskomponente 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 mg/m<sup>3</sup>.

#### 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 mg/m<sup>3</sup>.

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 °C) und mit Hilfe einer abgesaugten Abfüllanlage in Trommeln abgefüllt.

*p*-Kresidin wird als Ausgangsprodukt für Azofarbstoffe als Kupplungskomponente 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 mg/m<sup>3</sup> 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 mg/m<sup>3</sup> 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 mg/m<sup>3</sup> 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 Probenahmedauer von 0,1 - 4 Stunden von 0,06 - 1,8 mg/m<sup>3</sup> (im Mittel 0,54 mg/m<sup>3</sup>) und 2 ortsfeste Messwerte von 0,36 und 0,47 mg/m<sup>3</sup> 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 °C hat, muß das Produkt in den Tanks sowie Befüll- und Entnahmeleitungen bei ca. 80 °C flüssig gehalten werden. Die Abgabe des Reinproduktes erfolgt flüssig aus den Tankbehältern in Tankwagen und Container unter Gaspendelung, 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 °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 mg/m<sup>3</sup>).

Meßergebnisse vor 1993 wurden mit nachweisschwächeren Labormethoden mit Bestimmungsgrenzen bis 1 mg/m<sup>3</sup> erhalten. Von diesen Werten blieben die Schichtmittelwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze (<0,5 und <1 mg/m<sup>3</sup>) für dieses TRK-Begründungspapier unberücksichtigt, da diese Bestimmungsgrenzen oberhalb des TRK-Wertes für p-Chloranilin liegen und damit die Mindestanforderung an die Bestimmungsgrenze des Analyseverfahrens 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 Gaspindelung durchgeführten Verfahrensschritten überwiegend unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Effektiv gefundene Konzentrationen liegen bei 0,042 und 0,083 mg/m<sup>3</sup> 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/m<sup>3</sup>

Kat.-Abtrennung: 0,01 (N = 2); 0,05; 0,06; 0,09; 0,10 mg/m<sup>3</sup>

Destillation: 0,01; 0,02; 0,06; 0,07; 0,09; 0,10 mg/m<sup>3</sup>

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/m<sup>3</sup> und zu 30 % oberhalb von 0,2 mg/m<sup>3</sup>. Der Höchstwert beträgt 1,9 mg/m<sup>3</sup>.

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/m<sup>3</sup> 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/m<sup>3</sup> 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*-Chlor-anilin 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  $0,02$  ( $N = 7$ )  $\text{mg}/\text{m}^3$ .

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  $0,005$   $\text{mg}/\text{m}^3$ .

## 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  $15,5$   $\text{g}/\text{m}^3$  *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  $0,1 \text{ mg/m}^3$  (altes Meßverfahren). Die restlichen Werte sind bis auf eine Ausnahme ( $0,6 \text{ mg/m}^3$ ) kleiner als  $0,2 \text{ mg/m}^3$ .

Folgende Arbeitsbereiche sind hingegen expositionsrelevant:

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

Hierzu liegen 9 Meßwerte zwischen  $0,02$  und  $1,6 \text{ mg/m}^3$  vor.

- Containerbefüllung:  $0,11; 0,12; 0,18; 0,42; 0,88 \text{ mg/m}^3$  <sup>\*)</sup> Fünf 2-h-Mittelwerte
- Fassbefüllung:  $0,02; 0,4 \text{ mg/m}^3$
- Kristallisation und Schuppenabfüllung:  $0,36; 1,6 \text{ mg/m}^3$

Der Streubereich der Werte ist repräsentativ für die beschriebenen Arbeitsvorgänge bei bestimmungsgemäßem Betrieb. Der höhere personenbezogene Schichtmittelwert von  $1,6 \text{ mg/m}^3$  sowie die Differenz zu dem niedrigeren Schichtmittelwert von  $0,36 \text{ mg/m}^3$  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 personenbezogenen Schichtmittelwerte beim Transport von Spundfässern mit aufgeschmolzenem *p*-Toluidin und Einsaugen in den evakuierten Reaktionsbehälter gemessen:  $0,2$  ( $N = 2$ );  $0,8$ ;  $0,9$  ( $N = 2$ );  $1,1 \text{ mg/m}^3$ .

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  $1,1 \text{ mg/m}^3$ .

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

Die höheren Werte werden dadurch erklärt, daß beim Faßhandling mit  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  heißer Schmelze von *p*-Toluidin (Sättigungskonzentration  $15,5 \text{ g/m}^3$ ) 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  $2,1 \text{ mg/m}^3$  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:  $0,18; 0,2; 0,23; 0,3; 0,67; 2,1 \text{ mg/m}^3$ .
- Abschließen von Containern:  $<0,1$  ( $N = 2$ );  $0,11; 0,19; 0,2; 0,35; 0,46 \text{ mg/m}^3$ .

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  $0,11 \text{ mg/m}^3$ , das 95-Perzentil bei  $0,1 \text{ mg/m}^3$  und das 90-Perzentil bei  $0,02 \text{ mg/m}^3$ .

## 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  $0,12 \text{ mg/m}^3$ , das arithmetische Mittel beträgt  $0,025 \text{ mg/m}^3$ . 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/m<sup>3</sup>.

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/m<sup>3</sup>.

### 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/m<sup>3</sup>. Die Probenahmezeit betrug jeweils 20 Minuten, das Probenahmenvolumen 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 m<sup>3</sup>, 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 Entnahmeleitungen 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/m<sup>3</sup>.

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/m<sup>3</sup>.

Der Streubereich der Werte ist repräsentativ für den beschriebenen Arbeitsvorgang bei bestimmungsgemäßigem Betrieb. Die höheren Schichtmittelwerte von 0,14 mg/m<sup>3</sup> sowie die Differenz zu den niedrigeren Schichtmittelwerten von 0,08 mg/m<sup>3</sup> 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 Kippsystem.

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/m<sup>3</sup>

#### An- und Abschließen von Containern:

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

Faßreinigungsanlage: <0,01; 0,01 mg/m<sup>3</sup>

Diese Werte sind repräsentativ für die beschriebenen Arbeitsvorgänge bei bestimmungsgemäßigem Betrieb. Die höheren Schichtmittelwerte von 0,1 und 0,18 mg/m<sup>3</sup> sowie die Differenz zu den niedrigeren Schichtmittelwerten von 0,02 mg/m<sup>3</sup> 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 mg/m<sup>3</sup>. Der arithmetische Mittelwert betrug 0,012 mg/m<sup>3</sup>.

### **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 mg/m<sup>3</sup> 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 mg/m<sup>3</sup> (E-Staub). Bei den Arbeiten wurde Atemschutz getragen.

#### **Expositionswerte von 2000 bis 2007 [2]:**

Es liegen zwei Messwerte von 0,01 und 0,02 mg/m<sup>3</sup> 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 Eintragungsmengen 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 (à 125 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 bestimmungsgemäßem 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/m<sup>3</sup>.

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/m<sup>3</sup> ermittelt. Der arithmetische Mittelwert betrug 0,02 mg/m<sup>3</sup>.

### **Literatur**

- [1] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Begründungen und Erläuterungen zu Grenzwerten in der Luft am Arbeitsplatz (TRGS 901). Ausg. 4/97. B ArbBl. (1997) Nr. 4. S. 42-53, zul. geänd. B ArbBl. (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). B ArbBl. (1984) Nr. 9, S. 48 (Nr. 13)

## 8 Gummiindustrie

Aromatische Amine verschiedenen Typs werden in der Gummiindustrie als Alterungsschutz- und Antioxidationsmittel sowie als Vulkanisationsbeschleuniger, Vernetzer und Härter eingesetzt. In der Regel handelt es sich um Feststoffe, die als Pulver oder Granulat bei der Herstellung von Rohgummi eingesetzt werden. Dies geschieht in Misch- und Ansetzräumen, in denen die Chemikalien an der Waage in Eimern oder Beuteln rezepturbezogen zusammengestellt und über eine Bandanlage oder manuell einem Innenmischer (Knetter) zugeführt werden.

Die im Innenmischer anfallende Rohgummimasse wird über Walzwerke und Kalandr ausgewalzt und dann mit formgebenden Maschinen, wie weiteren Walzwerken und Extrudern, zu Puppen, Schnüren, Bändern oder Bahnware verarbeitet.

Bei der anschließenden Vulkanisation des Rohgummis werden aromatische Amine je nach beabsichtigter Anwendung chemisch vernetzt oder ohne chemische Veränderung in die Gummimasse eingebettet.

Aufgrund der hohen Temperatur werden Stäube, die aromatische Amine enthalten, aus der Oberfläche der Produkte thermisch oder durch Crackprozesse freigesetzt. Die verdampfbaren Anteile der aromatischen Amine rekondensieren beim Kontakt mit der Umgebungsluft zu Aerosolen und bilden zusammen mit anderen festen, flüssigen und gasförmigen Stoffen die komplex zusammengesetzten sogenannten „Vulkanisationsdämpfe“.

Tabelle 8.1:  
Übersicht über die CAS-Nummern der genannten Verbindungen

Name*	Abkürzungen (Auswahl)	CAS-Nummer
4-Aminobiphenyl	4-ABP	92-67-1
Anilin		62-53-3
Benzidin		92-87-5
4,4-Bis( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)diphenylamin		10081-67-1
Butyraldehyd		123-72-8
4,4'-Diaminodiphenylmethan	DADPM, DAPM, DDM, DDPM	101-77-9
Dibenzylamin	DBZA, DIBAM	103-49-1
N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin	6PPD	793-24-8
N,N'-Di-2-naphthyl-p-phenylendiamin	DNPD	93-46-9
N,N'-Diphenylethylendiamin	NODX	150-61-8
N,N'-Diphenyl-4-phenylendiamin	DPPS	74-31-7
Diphenylguanidin	DPG	102-06-7
Di-o-tolylguanidin	DOTG	97-39-2
2-Naphthol		135-19-3

### 8.1 Aromatische Amine als Alterungsschutz- und Antioxidationsmittel

Um die Stabilität und Lebensdauer der fertigen Gummierzeugnisse unter den Umgebungs- und Einsatzbedingungen zu gewährleisten, werden aromatische Amine als Alterungsschutzmittel, Antioxidationsmittel und verwandte Anwendungen in Größenordnungen von 1 bis 4 Gew.-% bezogen auf die Rohgummimasse eingesetzt.

#### Phenylendiamine

Die größte Gruppe mit ca. 50 technisch bedeutenden Verbindungen leitet sich von o- und p-Phenylendiamin ab, wobei die beiden primären Aminogruppen mit Alkyl-, Cyclohexyl- oder Arylgruppen zu sekundären Aminogruppen substituiert sind. Die meisten Produkte basieren auf p-Phenylendiamin.

Für die einzelnen Verbindungen sind Abkürzungen mit der Codierung „PPD“ (für para-Phenylendiamin) gebräuchlich. So sind DPPD und Diphenyl PPD gebräuchliche Abkürzungen für N,N'-Diphenyl-4-phenylendiamin. Die Substanzen werden unter verschiedenen Handelsnamen vermarktet. Außerdem kommen Gemische dieser Verbindungen mit weiteren gesonderten Namen wie „Black Rubber Mix“ in den Handel, sodass mehrere hundert Produktbezeichnungen in Gebrauch sind. Tabelle 8.1 enthält die CAS-Nummern der in diesem Kapitel genannten Verbindungen.

Name*	Abkürzungen (Auswahl)	CAS-Nummer
1-Naphthylamin	ANA	134-32-7
2-Naphthylamin	BNA	91-59-8
Phenol		108-95-2
4,4'-Oxydianilin	ODA	101-80-4
o-Phenylendiamin	OPD, OPDA	95-54-5
p-Phenylendiamin	PPD, PPDA	106-50-3
Phenyl-1-naphthylamin	PAN, PANA, P1NA	90-30-2
Phenyl-2-naphthylamin	PBN, PBNA, P2NA	135-88-6
4,4'-Thiodianilin	TDA	139-65-1
2,3-Toluylendiamin	2,3-TDA	2687-25-4
2,4-Toluylendiamin	2,4-TDA	95-80-7
2,6-Toluylendiamin	2,6 TDA	823-40-5
1-(o-Tolyl)biguanid	OTBG	93-69-6
2,4-Xylidin		95-68-1
Zink-bis(N-ethyl-N-phenyldithiocarbamat)	ZDEC	14634-93-6
Zink-dibenzylthiocarbamat	ZBDC	14726-36-4
Zink-methylmercaptobenzimidazol	ZMB	61617-00-3

\* In der Gummiindustrie werden chemische Substanzbezeichnungen, Trivialnamen, Abkürzungen und zahlreiche hier nicht aufgeführte Handelsnamen für die Bezeichnung der Substanzen verwendet. Die Namensgebung erfolgt nicht einheitlich. Über die CAS-Nummer lassen sich weitere Bezeichnungen und Abkürzungen für die jeweilige Substanz finden.

Ein Beispiel hierfür ist N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, das u. a. unter den Namen Vukanox 4020, Santoflex 13, Permanax 120, Diafen 13, Flexzone 7L, UOP 588 und Wingstay 300 vertrieben wird.

Alle Verbindungen der oben beschriebenen Gruppe sind durchgängig als hautsensibilisierend (Skin. Sens. Kategorie 1) eingestuft und stellen potente Allergene dar<sup>2</sup>. Oft werden die Basisverbindungen o- oder p-Phenylendiamin als Gummichemikalien bezeichnet. Dies ist nur insofern richtig, als diese Amine Ausgangsstoffe für die Synthese der oben genannten Antioxidantien sind. Sie werden in reiner Form nicht in der Gummiindustrie eingesetzt, sondern können als Verunreinigung in Höhe von bis zu 3 % in den oben genannten Produkten enthalten sein.

p-Phenylendiamin ist als akut toxisch (giftig) und hautsensibilisierend eingestuft. o-Phenylendiamin ist als möglicherweise krebserzeugend (Kategorie 2) und möglicherweise keimzellmutagen (Kategorie 2) sowie als hautsensibilisierend eingestuft.

N,N'-Di-2-naphthyl-p-phenylendiamin (DNPD) ist ein hochaktives Antioxidationsmittel und wird aus 2-Naphthol und p-Phenylendiamin hergestellt. Es kann chemisch sowohl als Phenylendiamin als auch als Naphthylamin eingeordnet werden. Die Verbindung ist als hautreizend eingestuft.

<sup>2</sup> Für die Hautsensibilisierung ist nur die Einstufung in die Kategorie 1 vorgesehen. Seit 2011 ist infolge der Verordnung (EU) 286/2011 eine Unterteilung in die Unterkategorien 1A und 1B möglich, aber nicht zwingend vorgeschrieben.

### Toluylendiamine

Es handelt sich hierbei um Gemische aus 2,4- und 2,6-Toluylendiamin sowie um Derivate mit alkylierten Aminogruppen. Sie besitzen im Vergleich zu den oben genannten Antioxidantien der Phenylendiamin-Gruppe eine geringere Bedeutung.

Die Verbindungen sind als reizend für die Haut und Atemwege eingestuft. 2,6-Toluylendiamin ist als hautsensibilisierend (Kategorie 1) und keimzellmutagen (Kategorie 2) eingestuft.

2,4-Toluylendiamin ist in der EU als krebserzeugend eingestuft [1]. Die Bedarfsgegenständeverordnung von 1992 untersagte die Verwendung von 2,4-Toluylendiamin für Textil- und Ledererzeugnisse, die direkt mit der Haut oder der Mundhöhle in Kontakt kommen.

Es liegen nur sehr wenige Informationen über Art und Umfang des Einsatzes dieser Verbindungen in der Gummiindustrie vor. Sie werden in der IARC-Monografie über die Gummiindustrie und wenigen weiteren Veröffentlichungen genannt [2 bis 4]. Dies deutet darauf hin, dass diese Verbindungen kaum oder in weit zurückliegenden Zeiten eingesetzt wurden. Sie werden hauptsächlich außerhalb der Gummiindustrie zur Herstellung von Isocyanaten und Farbstoffen eingesetzt.

2,3-Toluylendiamin ist Ausgangsstoff zur Herstellung von Zink-methylmercaptobenzimidazol, das in der Gummiindustrie als Stabilisator eingesetzt wird.

### **Dimethylaniline (Xylidine)**

Diese Verbindungen und ihre Derivate werden in der Gummiindustrie auch im Gemisch mit anderen Antioxidantien in geringem Umfang eingesetzt [5]. 2,4-Xylidin ist nach der TRGS 905 als möglicherweise krebserzeugend (Kategorie 2) eingestuft.

### **4-Aminobiphenyl**

Diese Verbindung wurde als Rohstoff wahrscheinlich bis 1960 in der Gummiindustrie als Antioxidationsmittel eingesetzt und ist als krebserzeugend (Kategorie 1A) eingestuft. Eine Exposition ist bis Mitte der 1950er-Jahre für die USA nachgewiesen [6]. Danach wurde die Verbindung nur noch für die Produktion von Farbstoffen eingesetzt. Die Verbindung gehört zu den potentesten Auslösern von Harnblasenkrebs und kommt auch im Tabakrauch vor [7]. Nach der TRGS 905 werden Gemische mit einem Gehalt von mehr als 0,01 Gew.-% dieser Verbindung in Deutschland als krebserzeugend eingestuft. Verschiedene Veröffentlichungen weisen auf 4-Aminobiphenyl als Verunreinigung in p-Phenylendiamin bis zu 13 ppb, also weit unterhalb dieser Schwelle, hin [8]. Das erste Messverfahren für 4-Aminobiphenyl wurde in den 1960er-Jahren publiziert. Daher liegen für die Zeit der Anwendung keine Daten zur Höhe der Exposition vor.

### **Naphthylamine**

Phenyl-2-naphthylamin (PBN), Phenyl-1-naphthylamin (PAN) und N,N'-Di-2-naphthyl-p-phenylendiamin (DNPD) wurden als Antioxidationsmittel in der Gummiindustrie eingesetzt<sup>3</sup>. Diese Verbindungen enthielten Verunreinigungen von 2-Naphthylamin (BNA), das als krebserzeugend (Kategorie 1A) eingestuft ist. PAN und DNPD werden auch heute in der Gummiindustrie eingesetzt.

Zum gezielten Einsatz von BNA in der Gummiindustrie liegen keine belastbaren Daten vor. Es wurde vermutlich nur in geringem Umfang bis Ende der 1950er-Jahre eingesetzt. 1943 wurde die Produktion von BNA in Deutschland eingestellt. Andere Länder, wie zuletzt Japan, folgten 1972. Seine Anwendung bei der Herstellung von Farbstoffen wurde schon früh verboten (Schweiz seit 1938, Großbritannien seit 1952). Ein allgemeines Verbot der Herstellung und Anwendung erfolgte in Deutschland 1986 durch die Gefahrstoffverordnung und in der Europäischen Union (EU) 1998 mit der Richtlinie 98/24/EU.

BNA kann sich durch Pyrolyse von stickstoffhaltigen organischen Materialien bilden und damit in Prozessgasen von Industrieprozessen auftreten [9].

Es kann als Verunreinigung in den anfangs genannten Produkten dieser Gruppe enthalten sein. BNA kann sich aus PBN und DNPD durch chemische Reaktionen (s. u.) oder in geringem Umfang nach Aufnahme dieser Verbindungen im Körper bilden [10].

BNA war auch als Verunreinigung in PAN enthalten. 1-Naphthylamin (ANA) als Ausgangsprodukt von PAN enthielt bis Ende der 1970er-Jahre BNA-Verunreinigungen von 0,5 %, während heute 3 bis 50 mg/kg üblich sind. Aus dem Ausland liegen für die 1970er-Jahre Stichproben mit Konzentrationsangaben von bis zu 4 % vor [11]. Bei der Weiterverarbeitung von ANA zu PAN [12] ist herstellungsbedingt von einer Abnahme der Verunreinigungen auf ungefähr ein Zehntel auszugehen. Diese Reduzierung erfolgt durch die Reaktion zu PBN sowie die Abtrennung von BNA in der Mutterlauge bei der Isolierung des Produktes.

Aus dieser Abschätzung ergibt sich für PAN bis Ende der 1970er-Jahre ein BNA-Gehalt von 500 mg/kg und heute ein Gehalt von maximal 5 mg/kg.

Dies deckt sich mit Ermittlungen der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI) in der chemischen Industrie, die BNA-Gehalte von bis zu 500 mg/kg bis 1967, bis 50 mg für den Zeitraum zwischen 1968 und 1979 sowie einen Gehalt unter 3 mg nach 1979 ergaben.

Derzeit sind technische Qualitäten von PAN mit 95 und 98 % Reinheit auf dem Markt vorhanden. In einem Report der Weltgesundheitsorganisation (WHO) von 1998 wurde dagegen von einer PNA-Qualität mit einer Reinheit von über 99 % ausgegangen. Für dieses Produkt wurden BNA-Gehalte von <3 bis 50 mg/kg und PBN-Gehalte von bis zu 0,5 % (5 000 mg/kg) genannt [13].

BNA war auch als Verunreinigung in den Alterungsschutzmitteln Nonox S und Agerite Resin enthalten. Es handelt sich bei Nonox S und Agerite Resin um Kondensationsprodukte (Aldol-Reaktion) von PAN und Aldehyden. In Großbritannien wurde Nonox S – ausgelöst durch ein Gerichtsurteil in einem Berufskrankheiten-Verfahren – seit 1950 nicht mehr hergestellt. In diesem Gerichtsverfahren wurde ein Gehalt von 0,25 % BNA in Nonox S genannt. Weitere Angaben liegen nicht vor.

Es gibt jedoch Hinweise darauf, dass vergleichbare Verbindungen in Deutschland bis Mitte der 1960er-Jahre produziert und in der Gummiindustrie eingesetzt wurden.

<sup>3</sup> Für PBN sind auch die Abkürzung PBNA und P2NA üblich, für PAN die Abkürzungen PANA, P1NA und NPN. 2-Naphthylamin wird historisch auch als  $\beta$ -Naphthylamin bezeichnet, 1-Naphthylamin als  $\alpha$ -Naphthylamin.

PBN wird aus 2-Naphthol und Anilin bei Temperaturen zwischen 300 und 400 °C und in der Regel nicht aus BNA hergestellt (Synthese 1880 durch *Graebe* [14]). Trotzdem bildet sich BNA als Verunreinigung aus PBN durch eine Spaltung unter Bildung von Phenol unter diesen Reaktionsbedingungen. Ein Bericht der MAK-Kommission von 1978 nennt „frühere“ Verunreinigungen von 20 bis 100 ppm, die „später“ auf 1 ppm abgesenkt werden konnten, ohne die Zeiträume zu spezifizieren [15]. Eine Abfrage der BG RCI bei der chemischen Industrie ergab BNA-Gehalte von 500 mg/kg bis 1967 und Werte bis 50 mg/kg für den Zeitraum bis 1979. 1993 wird nur noch ein „seltener“ Einsatz von PBN wegen der Verunreinigung durch BNA für die Gummiindustrie festgestellt [16]. Bis 1992 wurden noch 3 t PBN-Granulat in Deutschland hergestellt und ab 1993 wurde der Verkauf eingestellt. Er ist seit 1994 ohne technische Bedeutung. PBN steht jedoch als Importware mit Reinheiten zwischen 95 und 98 % zur Verfügung.

PBN war auch in Agerite HP enthalten, einem Gemisch aus 65 % PBN und 25 % DPPD.

Für das analog aufgebaute und hergestellte, aber seltener eingesetzte DNPD wurden für den Zeitraum zwischen 1935 und 1975 BNA-Gehalte von 100 bis 200 mg/kg und ab 1975 von 20 bis 50 mg/kg ermittelt [17]. Es kommt auch unter dem Namen Agerite White, Aceto Dipp und Nonox cl mit Reinheiten von 98 % in den Handel.

#### **Weitere Alterungsschutz- und Antioxidationsmittel**

Hier sind Diphenylamine mit Substituenten wie Alkyl-, Alkoxy- oder phenolischer Hydroxyfunktion zu nennen. So kommt 4,4-Bis( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)diphenylamin unter dem Namen Aryl Amine Oxidant 455 in den Handel. Verwandt sind N,N'-Diphenylalkandiamine wie z. B. N,N'-Diphenylethylendiamin, das unter den Namen NODX und Stabilite in den Handel kommt. Diese Verbindungen besitzen eine hautreizende Wirkung oder im Einzelfall wie beim Dibenzylamin eine ätzende Wirkung.

## **8.2 Aromatische Amine als Vernetzer, Härter und Vulkanisationsbeschleuniger**

### **Aromatische Imine**

Diese hauptsächlich aus Anilin und aliphatischen Aldehyden hergestellten Kondensationsprodukte werden als Vulkanisationsbeschleuniger eingesetzt. Sie enthalten außer dem Imin weitere Reaktionsprodukte als Verunreinigungen.

Diese Imine können unter Wasseraufnahme zu ihren Ausgangsprodukten hydrolisieren und damit die aromatischen Amine freisetzen. Säuren katalysieren diese Reaktion.

Ein typischer Vertreter ist das Kondensationsprodukt aus Anilin und Butyraldehyd, das unter den Namen Bu Qualicid 576, Vulkacit 576 und Vanax 808 in den Handel kommt. Anilin selbst wurde nur vor dem Zweiten Weltkrieg in reiner Form als Plastifizierungsmittel in der Gummiindustrie eingesetzt.

### **Guanidine**

Die Guanidine Di-o-Tolylguanidin (DOTG), 1-(o-Tolyl)-biguanid (OTBG) und Diphenylguanidin (DPG) werden als Vernetzer in der Gummiindustrie eingesetzt und kommen unter verschiedenen Bezeichnungen in den Handel. Sie verursachen Reizungen der Haut, Atemwege und Augen und sind teilweise als möglicherweise fruchtschädigend (Kategorie 2) eingestuft.

DOTG und OTBG können o-Toluidin sowohl als Verunreinigung enthalten als auch unter den Bedingungen der Vulkanisation abspalten. o-Toluidin ist als krebserzeugend (Kategorie 1B) eingestuft und kann sowohl über die Haut als auch die Atemwege aufgenommen werden.

Die Bildung von o-Toluidin aus DOTG erfolgt bereits ab 100 °C. Heute eingesetztes DOTG enthält ca. 400 ppm o-Toluidin. Weitere Daten liegen nicht vor.

In analoger Weise bildet DPG unter den Bedingungen der Vulkanisation Anilin.

DPG kommt unter verschiedenen Namen in den Handel, z. B. Vulcacid D, Denax DPG, Melalinie. DOTG kommt u. a. unter den Namen Nocceler DT, Sanceler DT, Soxinol DT in den Handel, OTBG u. a. unter den Namen Nocceler BG, Vulkacit 1000, Rhenocure 1000, Eponox B. Vielfach sind die Substanzabkürzungen in den Handelsnamen enthalten, wie z. B. in DOTG 75 GA 150.

### **Dithiocarbamate**

Zink-bis(N-ethyl-N-phenyldithiocarbamat) kommt unter dem Namen ZDEC, Nocceler PX, Accelerator PX, Vulkacit II extra N in den Handel und ist ein typischer Vertreter von Thiocarbamaten, die aromatische Amine, wie in diesem Fall Anilin, thermisch oder durch chemische Spaltung freisetzen können. Das ähnlich aufgebaute Zink-dibenzylthiocarbamat kann Dibenzylamin freisetzen, das als hautätzend eingestuft ist.

### **4,4'-Diaminodiphenylmethan**

Diese Verbindung wurde als Vulkanisationsbeschleuniger, Korrosionsinhibitor und Alterungsschutzmittel in der Gummiindustrie eingesetzt und ist als krebserzeugend (Kategorie 1B) eingestuft [18]. Der Stoff wurde am 28. Oktober 2008 in die Kandidatenliste der besonders besorgniserregenden Stoffe (Substances of very high

concern, SVHC) aufgenommen. Genaue Daten zur Verwendung in der Gummiindustrie liegen nicht vor.

### **Weitere blockbildende aromatische Amine**

4,4'-Oxydianilin und 4,4'-Thiodianilin wurden vermutlich nicht in der Gummiindustrie eingesetzt. Benzidin wurde neben vielen anderen Verbindungen als Vernetzer in der Gummiindustrie eingesetzt und ist als krebserzeugend eingestuft (Kategorie 1A). Die wenigen vorliegenden Daten deuten darauf hin, dass diese Verbindung ab 1960 nicht mehr eingesetzt wurde.

## **8.3 Ermittlung der Exposition**

Aufgrund der Wirkungen der aromatischen Amine stehen die folgenden drei Berufskrankheiten im Vordergrund von Expositionsermittlungen im Berufskrankheiten-Verfahren:

**BK 5101:** Schwere oder wiederholt rückfällige Hauterkrankungen, die zur Unterlassung aller Tätigkeiten gezwungen haben, die für die Entstehung, die Verschlimmerung oder das Wiederaufleben der Krankheit ursächlich waren oder sein können.

**BK 1301:** Schleimhautveränderungen, Krebs oder andere Neubildungen der Harnwege durch aromatische Amine

In der Literatur werden „aromatische Amine“ als Substanzgruppe als Auslöser für berufsbedingtes Asthma in der Gummiindustrie genannt [19]. Bei näherer Betrachtung beziehen sich diese Hinweise auf das im Gummibereich nicht eingesetzte p-Phenylendiamin, das bei hohen Konzentrationen eine asthmatische Reaktion auslösen kann [20]. Die Verbindung kann allerdings als Verunreinigung in Gummichemikalien enthalten sein. Bei Sensibilisierungen der Atemwege im Gummibereich (BK 4301) stehen in der Regel andere Gefahrstoffe als die aromatischen Amine im Vordergrund und sind wie die BK 5101 nicht Gegenstand dieses Reports.

Außer den oben genannten Erkrankungen gibt es Hinweise darauf, dass auch Krebserkrankungen des Blutes und andere Krebserkrankungen durch aromatische Amine ausgelöst werden können. Solche Erkrankungen sind in erster Linie bei der Herstellung von Gummichemikalien aufgetreten, bei der krebserzeugende aromatische Amine wie BNA als Rohstoff bei gleichzeitig hoher Staubbelastung eingesetzt wurden. Zumeist handelt es sich um stark belastete Kollektive aus den 1950er- und 1960er-Jahren [21; 22].

### **Ermittlung der Exposition bei der BK 1301**

Für die bereits 1936 in die Liste der Berufskrankheiten aufgenommene Krebserkrankung der Harnwege durch aromatische Amine sind Latenzzeiten von bis zu über

50 Jahren nachgewiesen [23]. Daher sind auch lange zurückliegende Expositionszeiträume zu betrachten, über die zumeist nur unzureichende Daten vorliegen. Nach dem Stand der Technik wurden krebserzeugende aromatische Amine in der Gummiindustrie eingesetzt. Dabei wird BNA als Verunreinigung in einigen Gummi-chemikalien eine dominierende Rolle bei der Entstehung von Harnblasenkrebs zugesprochen. Dies wird durch den dramatischen Rückgang dieser Krebserkrankungen in der Gummiindustrie nach dem Verbot von Nonox S in Großbritannien belegt.

Eine individuelle Ermittlung der Belastung für den jeweiligen Betrieb oder Arbeitsplatz ist bei lange zurückliegenden Zeiträumen in der Regel nicht zu erbringen.

Es liegen nur wenige Messungen als Datenbasis für eine BNA-Dosisberechnung vor. Betriebsspezifische Faktoren wie die verarbeiteten Mengen, die Oberfläche der Erzeugnisse, die Absaugtechnik und Luftführung haben einen sehr großen Einfluss auf die Exposition. Somit kann die individuelle tatsächliche Dosis mit der unten dargestellten Dosisberechnung nur in Annäherung ermittelt werden und sich im Einzelfall von der berechneten Dosis stark unterscheiden.

Alternativ können daher auch individuelle Arbeitsplatzbeschreibungen, Messergebnisse und Daten aus dem Betrieb und diesem Abschnitt ermittelt und ausgewertet werden, um für die arbeitsmedizinische Begutachtung die Expositionen zusammen mit einer Einschätzung der Exposition und der Aufnahmewege (Atemwege, Haut) zur Verfügung zu stellen. Aufgrund der langen Latenzzeiten ist für lange zurückliegende Expositionszeiträume ein Einsatz von PBN nach den unten dargestellten Daten anzunehmen, falls keine weiteren betrieblichen Daten dazu vorliegen.

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 mit der Zeit stark zurückgegangen. Trotzdem sind beide Produkte für eine retrospektive Betrachtung wesentlich, weil PAN und PBN häufig in unterschiedlichen Größenordnungen mit BNA verunreinigt waren.

Bei der Auswertung von Messwerten, in der Regel Herstellerangaben, wiesen die in der Gummiindustrie in der Bundesrepublik Deutschland (BRD) verwendeten Alterungsschutzmittel auf der Basis von Naphthylamin (verschiedene Hersteller) den in Tabelle 8.2 genannten maximalen BNA-Gehalt auf.

Tabelle 8.2:

Maximalwerte von BNA in Alterungsschutzmitteln vom Phenyl-naphthylamintyp (PBN, PAN)

Zeitraum	bis 1960	1961 bis 1970	1971 bis 1989	ab 1990
BNA-Gehalt in mg/kg	1 000	500	50	3

Für typische Arbeitsplätze der Gummiindustrie in der Deutschen Demokratischen Republik (DDR) wurden PBN-Konzentration in der Atemluft publiziert [24]. Da das damalige Analysenverfahren einschließlich der Probenahme nur bedingt mit der derzeitigen Analytik vergleichbar ist, sollten die ermittelten Werte (Tabelle 8.3) orientierend interpretiert werden.

Tabelle 8.3:

PBN- und Gesamtstaubkonzentrationen aus der Gummiindustrie in der DDR

Arbeitsplatz	PBN in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Gesamtstaub in $\text{mg}/\text{m}^3$
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 von einem Gehalt von 1 Gew.-% der PBN-Stoffe sowohl bei der Herstellung des Rohgummis (Verwiegearbeiten) als auch bei einer inhalativen Belastung durch Stäube an anderen Arbeitsplätzen ausgegangen. 1 mg PBN ist somit in 100 mg Gesamtstaub enthalten. Dies berücksichtigt einerseits die Zuschlagsmengen an Alterungsschutzmittel in den Rohgummimischungen und andererseits die Tatsache, dass in einer Gummifabrik mehrere unterschiedliche Gummimischungen hergestellt werden, von denen nur ein Teil Alterungsschutzmittel auf der Basis von Naphthylaminen enthielten.

Für die Ermittlung einer BNA-Exposition bei der technischen Arbeitsanamnese in BK-Ermittlungen wird eine Modellbetrachtung [25] zur Hilfe genommen. Bei der Ermittlung der in den nachfolgenden Tabellen aufgeführten Werte flossen außerdem die aktuellen wissenschaftlichen Erkenntnisse [10; 26 bis 29] 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 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  $10 \text{ m}^3$  pro Schicht und die Annahme einer 100%igen Resorption des als Staub oder Dampf eingeatmeten BNA; bei erhöhter Belastung ist das größere Atemvolumen linear zu berücksichtigen.
- Erkenntnisse aus In-vitro-Versuchen zur dermalen Aufnahme von BNA sowie Ergebnisse aus In-vitro- und tierexperimentellen In-vivo-Versuchen, die zeigen, dass PBN selbst zu geringem Ausmaß hautgängig ist [26 bis 28].
- tierexperimentelle Erkenntnisse für die anzunehmende Dephenylierung von PBN nach inhalativer und dermalen Aufnahme in den menschlichen Organismus zu BNA [10] mit ca. 0,5 % [29].

Die Rechnung liefert die in den nachfolgenden Tabellen aufgeführten täglichen Dosen an BNA, mit denen ein Gummiwerker durch inhalative (PBN und seine BNA-Verunreinigung) und kutane Resorption (BNA-Verunreinigung des PBN und in geringem Ausmaß PBN selbst) 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.

Es sind die folgenden Arbeitsbereiche zu unterscheiden. Im Sinne der obigen Angaben, insbesondere hinsichtlich der angesetzten Werte zum Verunreinigungsgrad der Alterungsschutzmittel, handelt es sich um Worst-case-Berechnungen zugunsten der Versicherten:

#### Arbeitsbereich 1: Mischerei (Verwiegearbeiten)

Bis 1970 wird von hohen Staubbelastungen von  $20 \text{ mg}/\text{m}^3$  im Bereich der Mischerei (Verwiegearbeiten) ausgegangen. Dieser Wert repräsentiert eine allgemeine Staubbelastung, die aus dem Abwiegen verschiedener Einsatzstoffe entsteht.

Der hohe Durchschnittswert von 20 mg/m<sup>3</sup> schließt auch höhere kurzzeitige Expositionen ein und stellt einen Worst-case-Ansatz zugunsten der erkrankten Person dar. Es ergeben sich folgende Tagesdosen an aufgenommenem BNA<sup>4</sup> (Tabelle 8.4).

Tabelle 8.4:  
BNA-Tagesdosen im Arbeitsbereich 1

Zeitraum	E-Staub in mg/m <sup>3</sup>	PBN in µg/m <sup>3</sup>	Gesamtdosis BNA in ng/d
bis 1960	20	200	13 000
1961 bis 1970	20	200	12 000
1971 bis 1980	10	100	5 200
1981 bis 1985	5	50	2 600
nach 1985*	2	20	1 100

\* nach 1994 bei Nachweis der Verwendung von PBN oder DNPD im Betrieb anzuwenden

Die dermale Aufnahme von PBN sowie dessen metabolische Umsetzung zu BNA trägt erst ab 1971 mit einem relevanten Anteil zur Gesamtbelastung mit BNA bei. Bis dahin steht vor dem Hintergrund der hohen BNA-Verunreinigungsgrade die dermale und inhalative Aufnahme von BNA bei Weitem im Vordergrund der Gesamtbelastung.

Nach 1994 sollten Daten zur Verwendung von Antioxidations- und Alterungsschutzmitteln im Betrieb vorliegen. Es liegen Hinweise vor, dass ab diesem Zeitpunkt kein Einsatz von PBN als Hauptquelle der BNA-Belastung mehr erfolgte (siehe Abschnitt Naphthylamine). Falls der Einsatz von PBN-Verbindungen nachgewiesen ist, können die Werte aus der letzten Tabellenzeile verwendet werden. Falls höhere oder niedrigere Staubbelastungen (repräsentative Schichtmittelwerte) dokumentiert sind, sollten diese herangezogen werden, um die oben genannten Daten zu korrigieren oder zu ergänzen. Hohe Staubbelastungen können dabei auch auf zurückliegende Zeiträume übertragen werden.

### Arbeitsbereich 2: Warme Formgebung Rohgummi, Vulkanisation mit geringer Emission sowie Schleifen von Gummiteilen

Dieser Arbeitsbereich umfasst die Formgebung der im Kneiter anfallenden Rohgummimasse mit Innenmischern, Walzwerken, Kalandern, Extrudern zu Bahnenware, Schnüren und Puppen. Die Rohgummimischung wird hierbei in der Regel warm verarbeitet. Dies schließt auch ähnliche Tätigkeiten unter Zuführung von Wärme, wie z. B. die warme Verformung von gelagertem Rohgummi am Walzwerk, ein.

<sup>4</sup> Aufgrund der neu zu betrachtenden Hautgängigkeit von PBN ergeben sich im Vergleich zum Report 2014 leicht erhöhte Werte.

Zum Arbeitsbereich 2 gehören auch Vulkanisationsverfahren mit geringer Emission, bei denen der Beschäftigte nicht oder nur selten Vulkanisationsdämpfen direkt ausgesetzt ist. Dazu gehören Verfahren, bei denen konstruktiv die Produktentnahme automatisiert oder kontinuierlich erfolgt und sowohl die bei der Vulkanisation entstehenden als auch aus dem Produkt freigesetzten Vulkanisationsdämpfe im Normalbetrieb weitgehend entfernt werden.

Beispiele hierfür sind:

- Salzbad-Vulkanisation und ähnliche kontinuierliche Verfahren mit Absaugung und Durchleitung des Produktes durch ein Kühlbad oder abgesaugte Abkühlzonen,
- Injection-Moulding-Verfahren (Spritzguss) und Compression-Moulding mit Absaugung und abgesaugten Abkühlzonen für die Produkte,
- Vulkanisation von Prüflingen oder ähnliche Arbeiten im Labor.

Für den Arbeitsbereich 2 liegen direkte Messungen von PBN aus den Jahren 1980 und 1984 vor. Bei früheren publizierten Messungen wurden Messverfahren eingesetzt, die nicht geeignet waren, PBN in Konzentrationen unter 0,7 µg/m<sup>3</sup> zu bestimmen, sodass die Verbindung nicht nachgewiesen wurde. Die Aufnahme durch Hautkontakt ist in diesem Arbeitsbereich als sehr gering anzusehen, da die aromatischen Amine in hoher Verdünnung in der knetartigen Matrix des Rohgummis vorhanden sind. Es ergeben sich die Tagesdosen in Tabelle 8.5.

Tabelle 8.5:  
BNA-Tagesdosen im Arbeitsbereich 2

Zeitraum	PBN in µg/m <sup>3</sup>	Gesamtdosis BNA in ng/d
bis 1960	5	750
1961 bis 1970	5	500
1971 bis 1980	5	280
nach 1980*	5	250

\* nach 1994 bei Nachweis der Verwendung von PBN oder DNPD im Betrieb anzuwenden

### Arbeitsbereich 3: Vulkanisation

Zum Arbeitsbereich 3 gehört die Vulkanisation von Teilen mit großer Oberfläche (Größenordnung 1 m<sup>2</sup>). Dies umfasst das Einlegen von Rohgummi in Formen einschließlich des Hautkontaktes mit Rohgummi, die Arbeiten an den Maschinen und Anlagen zur Vulkanisation sowie die Entnahme der ausvulkanisierten Teile.

Bei der Bedienung mehrerer Pressen durch eine Person mit händischer Produktentnahme im Schichtbetrieb können vergleichbare Verhältnisse vorliegen. Hierbei können unmittelbar nach dem Öffnen der Werkzeuge nicht vollständig abgesaugte Vulkanisationsdämpfe in den Atembereich der Beschäftigten gelangen oder aus den Produkten während der Abkühlphase freigesetzt werden. Arbeitsbereich 3 ist auch bei Tätigkeiten an Vulkanisationspressen anzunehmen, bei denen keine Absaugungen installiert waren. In Tabelle 8.6 sind die Tagesdosen für diesen Arbeitsbereich angegeben.

Tabelle 8.6:  
BNA-Tagesdosen im Arbeitsbereich 3

Zeitraum	PBN in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Gesamtdosis BNA in $\text{ng}/\text{d}$
bis 1960	20	3 000
1961 bis 1970	20	2 000
1971 bis 1980	20	1 100
nach 1980*	20	1 000

\* nach 1994 bei Nachweis der Verwendung von PBN oder DNPD im Betrieb anzuwenden

#### Arbeitsbereich 4: Endbearbeitung und Tätigkeiten mit Rohgummi bei Raumtemperatur

Diese Tätigkeiten umfassen das Schneiden und Schleifen der vulkanisierten Produkte einschließlich der Behandlung in Nachheizöfen sowie die Herstellung und Verarbeitung von Gummilösung. Der Arbeitsbereich 4 umfasst auch Tätigkeiten mit Rohgummi bei Raumtemperatur wie die (kalte) Verarbeitung am Walzwerk, Reifenaufbau- maschinen sowie die Zusammenstellung und Lagerung von Waren und Halbfertigprodukten aus Rohgummi. In Tabelle 8.7 sind die Tagesdosen für diesen Bereich angegeben.

Tabelle 8.7:  
BNA-Tagesdosen im Arbeitsbereich 4

Zeitraum	PBN in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Gesamtdosis BNA in $\text{ng}/\text{d}$
bis 1960	1	150
1961 bis 1970	1	100
1971 bis 1980	1	55
nach 1980*	1	51

\* nach 1994 bei Nachweis der Verwendung von PBN oder DNPD im Betrieb anzuwenden

#### Ermittlungen zu o-Toluidin:

o-Toluidin besitzt im Vergleich zu BNA eine deutlich geringere karzinogene Potenz. Die Ermittlungen zu BNA über

eine Dosisberechnung können nicht auf o-Toluidin übertragen werden, da die Exposition hauptsächlich bei der Vulkanisation und nicht in den Misch- und Ansetzräumen beim Einsatz von guanidinhaltigen Vernetzern auftritt, die seit den 1920er-Jahren bis heute eingesetzt wurden.

Stationäre Arbeitsplatzmessungen zeigen für o-Toluidin Werte zwischen 7 und 5 600  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Personenbezogene Messungen weisen für die oben genannten Arbeitsbereiche die in Tabelle 8.8 aufgeführten Mittelwerte aus.

Tabelle 8.8:  
Arbeitsplatzmessungen von o-Toluidin in den Arbeitsbereichen

Arbeitsbereich	o-Toluidin in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
1: Mischerei (Verwiegearbeiten)	<1
2: Formgebung Rohgummi	17
3: Vulkanisation	55
4: Endbearbeitung, Konfektionierung, Lager	19

Allerdings liegen für frühere Zeiträume mit hohen Belastungen an Vulkanisationsdämpfen keine Messungen vor. Der Einsatz guanidinhaltiger Vernetzer lässt sich für die jeweils eingesetzten Produkte oder vergleichbare Gummierwerkstoffe durch die Ermittlungen nachweisen.

Sehr hohe Aufnahmen von o-Toluidin können unter folgenden Bedingungen bei einer langjährigen Tätigkeit erwartet werden:

- nicht oder schlecht abgesaugte Vulkanisationsanlagen,
- Entnahme von stark ausgasenden Teilen ohne Abdunstzonen,
- Entnahme von unhandlichen Großteilen aus der Vulkanisation in nicht abgesaugte Bereiche,
- Arbeiten an diskontinuierlichen Großpressen.

Hierbei ist zu beachten, dass der Einsatz von Absaugungen an Vulkanisationsanlagen und bei der Formgebung von Rohgummi bereits in den 1950er-Jahren Stand der Technik war und ohne Beleg nicht einfach durch Behauptung auszuschließen ist.

#### Biomonitoring

Weitere Anhaltspunkte zur Exposition der Beschäftigten 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 8.9).

Tabelle 8.9:  
Biomonitoringwerte für Beschäftigte in der Gummiindustrie  
(Nachschichtwerte)

Arbeitsbereich	o-Toluidin im Urin, Mittelwerte in µg/l
1: Mischerei (Verriegearbeiten)	<1
2: Walzwerk, Extruder, Pressen	10
3: Vulkanisation	50
4: Konfektionierung, Lager	7

Diese Werte aus dem Biomonitoring resultieren aus einer Gesamtexposition, unabhängig vom Verhältnis zwischen inhalativer und dermaler Aufnahme. Die für o-Toluidin angeführten Konzentrationen im Urin auf Arbeitsplatzkonzentrationen zu transferieren, ist daher nicht möglich.

Die rechnerische Abschätzung einer äußeren Dosis als Summe aus inhalativer und dermaler Aufnahme ist hingegen näherungsweise möglich. 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 etwa 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] Verordnung (EG) 1272/2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen. ABl. EU (2008) Nr. L 353, S. 1-1355
- [2] The rubber industry. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Vol. 28. Hrsg.: International Agency for Research on Cancer, Lyon, Frankreich 1982. S. 160, 170, 253
- [3] Rubber composition and method of preserving rubber. US Patent US 2072596 A vom 22. Januar 1931
- [4] Vulcanizing with quinone oximes. US Patent US 2524977 A vom 12. Februar 1947
- [5] Low viscous p-phenylene diamine stabilizers. US Patent US 4360621 A vom 16. März 1981
- [6] RoC-Profile. Aminobiphenyl. In: 14th Report on Carcinogens. Hrsg.: U.S. Department of Health and Human Services [National Toxicology Program]. Washington D.C., USA 2016. <https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/content/profiles/aminobiphenyl.pdf>
- [7] Some aromatic amines, organic dyes, and related exposures. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Vol. 99. Hrsg.: International Agency for Research on Cancer, Lyon, Frankreich 2010, S. 71-109
- [8] Turesky, R. J.; Freeman, J. P.; Holland, R. D.; Nestorick, D. M.; Miller, D. W.; Ratnasinghe, D. L.; Kadlubar, F. F.: Identification of aminobiphenyl derivatives in commercial hair dyes. Chem. Res. Toxicol. 16 (2003) Nr. 9, S. 1162-1173
- [9] Masuda, Y.; Mori, K.; Kuratsune, M.: Studies on bladder carcinogens in the human environment. I. Naphthylamines produced by pyrolysis of amino acids. Int. J. Cancer 2 (1967), S. 489-493. doi:10.1002/ijc.2910020509 PMID:6081591
- [10] 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
- [11] Lit [7], S. 373 (IARC 99)
- [12] Preparation of N-phenyl-1-naphthylamine. US Patent US 6133480 A vom 17. Oktober 2000 mit Beschreibung auch älterer Verfahren
- [13] Concise International Chemical Assessment Document 9: N-Phenyl-1-naphthylamine. Hrsg.: Weltgesundheitsorganisation, Genf, Schweiz 1998. [www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad09.pdf](http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad09.pdf)
- [14] Graebe, C.: Ueber die Reaktionsfähigkeit der Naphthole. Ber. dt. chem. Ges. 13 (1880) Nr. 2, S. 1849-1851

- [15] Phenyl-2-naphthylamin [MAK Value Documentation in German language, 1978], published online, doi: 10.1002/3527600418.mb13588d0006
- [16] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Vol A23; 1993; S. 366-417
- [17] *Nutt, A.*: Rubber work and cancer – past, presence and perspectives. *Scand. J. Work Environ. Health* 9 (1983) Nr. 2, S. 49-57
- [18] Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits (SCOEL) for 4,4'-Diaminodiphenylmethane [MDA]; SCOEL/SUM/107. Hrsg.: Europäische Kommission – Beschäftigung, Soziales und Integration, Brüssel, Belgien 2012
- [19] Ausschuss für Normen, Gleichbehandlung, Gesundheit und Sicherheit (CNESST) (Hrsg.), Quebec, Kanada 2018. [www.csst.qc.ca/prevention/reptox/asthme/information-generale/Pages/bernsteinfra.aspx](http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/asthme/information-generale/Pages/bernsteinfra.aspx)
- [20] p-Phenylenediamine. Hrsg.: US Environmental Protection Agency (EPA). [www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/p-phenylenediamine.pdf](http://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/p-phenylenediamine.pdf)
- [21] *Sorahan, T.*: Bladder cancer risks in workers manufacturing chemicals for the rubber industry. *Occup. Med. (Lond)* 58 (2008) Nr. 7, S. 496-501
- [22] 2-Naphthylamine. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Vol. 100F. Hrsg.: International Agency for Research on Cancer (IARC), Lyon, Frankreich 2012
- [23] *Sorahan, T.*: Bladder cancer risks in workers manufacturing chemicals for the rubber industry. *Occup. Med.* 58 (2008) Nr. 7, S. 496-501
- [24] *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
- [25] Persönliche Mitteilung Dr. *Erhardt*, Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, Heidelberg
- [26] *Marek, E.-M.; Koslitz, S.; Weiss, T.; Fartasch, M.; Schlüter, G.; Käfferlein, H. U.; Brüning, T.*: Quantification of N-phenyl-2-naphthylamine by gas chromatography and isotope dilution mass spectrometry and its percutaneous absorption ex vivo under workplace conditions. *Arch. Tox.* 91 (2017) Nr. 11, S. 587-3596
- [27] *Heyden, J.*: Einfluss der Lagerungsbedingungen auf die perkutane Penetration von Chemikalien am Beispiel von exzidierten Schweinehäuten. Bachelorarbeit Technische Universität Dortmund, 2015
- [28] *Marek, E.; Koslitz, S.; Fartasch, M.; Weiß, T.; Käfferlein, H. U.; Brüning, T.*: Dermale Penetration und Absorption von N-Phenyl-2-naphthylamin in vitro und dessen Beeinflussung durch Dichlormethan. Abschlussbericht. Hrsg.: Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IPA), Bochum 2013
- [29] *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) Nr. 7, S. 1265-1272

# 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 Erdöldestillation 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 Fettnackungen 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 Fettnackungen 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 (auch Staufferfett) 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 <sup>3</sup>				
Anilin	2-Naphthylamin	1-Naphthylamin	2-Aminobiphenyl	4-Aminobiphenyl
<b>Arbeitsvorgang 1</b>				
560	1,8	0,16	0,36	0,18
650	1,6	0,22	0,22	0,24
<b>Arbeitsvorgang 2</b>				
580	0,76	0,02	0,37	0,09
770	0,95	0,02	0,45	0,09
<b>Arbeitsvorgang 3</b>				
680	3,7	0,03	0,04	0,16
650	2,6	0,03	0,03	0,11
<b>Arbeitsvorgang 4</b>				
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-Gas-Probenahmesystemen GGP mit einem Sammelvolumen von 3,5 l/min. Der Probenträger besteht aus einem mit Polyurethanschäum 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 aufgebraachten 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

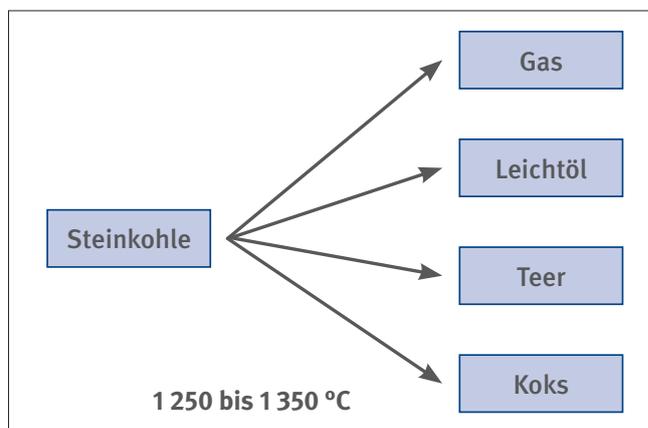


Tabelle 9.2:  
Aromatische Amine im Kokereirohgas

Aromatisches Amin	Konzentration in µg/m <sup>3</sup>
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 personengetragenen Messgeräten ausgerüstet, um die Exposition gegenüber 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 nacheinander 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 Analyse-methode findet sich im Abschnitt 9.1.1 „Steinkohlenförder-ung“. 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
<b>Gefahrstoff</b>	<b>Messwerte in µg/m³</b>	
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

### Steinkohle und Kokerei in der DDR

In Ostdeutschland gab es nur geringe Vorkommen von Steinkohle. Diese lagen im Gebiet um Zwickau. Im Zuge der Steinkohleförderung und der aufstrebenden Hüttenindustrie war schon vor den beiden Weltkriegen Steinkohle zu Koks verarbeitet worden. In den 1950er-Jahren war in manchen Gruben in Ostdeutschland die Steinkohle bereits abgebaut. Das Ende der Steinkohleförderung in der DDR kam November 1977. Die Steinkohlekokerei August Bebel in Zwickau, die einzige in der DDR, hat man seit dieser Zeit mit Steinkohle aus dem Ausland weiter betrieben. Die letzte Produktion von Steinkohlenkoks auf der Kokerei in Zwickau fand im März 1992 statt.

### Biomonitoring

In einer Studie des damaligen 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 humankarzinogene eingestuft aromatischen Amine 2-Naphthylamin (2-NA), 4-Aminobiphenyl (4-ABP), 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

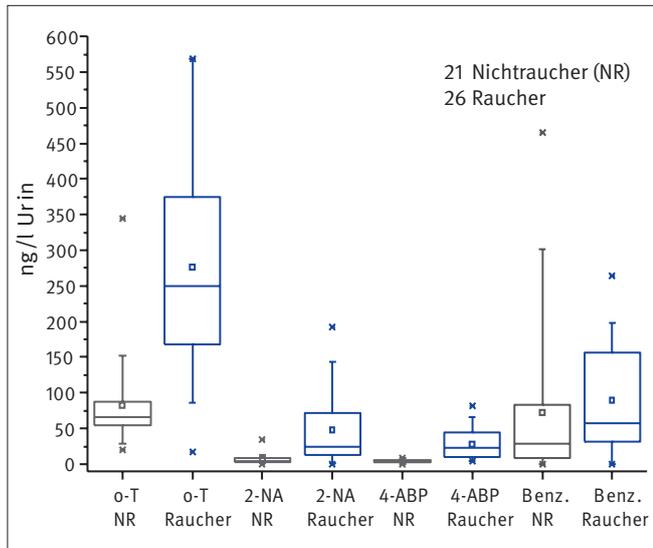
Gaschromatographie (GC) und hochauflösender Massenspektrometrie (MS) erfasst, während die innere Dosis im Urin über GC und Tandem-MS gemessen wurde.

Der Median von o-Toluidin in der Luft lag bei 1,3 ng/m<sup>3</sup> (Maximum 6,4 ng/m<sup>3</sup>), für 2-Naphthylamin bei 0,14 ng/m<sup>3</sup> (Maximum 2,8), für 4-Aminobiphenyl unterhalb der Nachweisgrenze von 0,1 ng/m<sup>3</sup> (Maximum 0,9). Benzidin konnte bei einer Nachweisgrenze von 0,1 ng/m<sup>3</sup> 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 ng/m<sup>3</sup> 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-ABP: 4-Aminobiphenyl, Benz.: Benzidin



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

und 4-Aminobiphenyl der Kokereibeschäftigten 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 damaligen 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 Heterocyclen wie z. B. Pyridin oder Chinolin auf. Kokereirohteer wird zur Gewinnung der wertvollen Inhaltsprodukte destillativ aufgearbeitet. Tabelle 9.4 zeigt die üblichen Bezeichnungen der Destillationsfraktionen, ihre Siedegrenzen und die wichtigsten Inhaltsstoffe.

Tabelle 9.4: Fraktionen der Teerdestillation

Fraktion	Siedegrenzen in °C	Hauptbestandteile
Leichtöl	<180	Benzol, Toluol, Xylol
Carbolöl	180 bis 210	Alkylbenzole, Phenole, Kresole, Pyridin
Naphthalinöl	210 bis 230	Naphthalin, Methylnaphthalin, Thionaphthalin
Waschöl	230 bis 290	Alkylnaphthaline, 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

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 9.5:  
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

### Modifizierte Teeröle

Seit Mitte der 1980er-Jahre bietet die kohleverarbeitende Industrie verfahrenstechnisch aufbereitete Teeröle und aufbereitetes Teerpech an. Bei der Aufbereitung werden krebserzeugende Inhaltsstoffe abgetrennt. Die modifizierten Teerprodukte enthalten weniger als 50 mg Benzo[a]pyren/kg. Die Kennzeichnung als krebserzeugend entfällt.

Beispiele für die Verwendung von Pech sind die Herstellung von Stampf- und Gießmassen für die Feuerfestindustrie sowie die Nutzung als Binder für Elektroden für die Aluminiumproduktion.

Modifizierte Teeröle dienen als Heizöle für den Industriebereich oder als Rußöle zur Herstellung von Ruß (Carbon Black). Anthracenöl insbesondere wird eingesetzt zur Imprägnierung von Eisenbahnschwellen (siehe Abschnitt 11.5 „Holzschutz“), in Produkten zur Abdichtung und für den Korrosionsschutz sowie als Zusatz für Schweröle, die als Kraftstoff für Schiffsdieselmotoren und Dampflokomotiven mit Ölhauptfeuerung dienen (sogenannte Bunkeröle).

Bei der Analyse eines modifizierten Anthracenöls mit weniger als 0,005 % Benzo[a]pyren aus dem Jahr 2016 wurde ein 2-Naphthylamingehalt von 63 mg/kg und ein 4-Aminobiphenylgehalt von 9 mg/kg ermittelt.

#### 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 Analysentechniken 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 (K1B) 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 Teerkliebmassen 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  $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  für die beiden erstgenannten und  $0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  für die beiden zweitgenannten Stoffe [8].

## 9.2 Braunkohle

Braunkohle ist wie die Steinkohle pflanzlichen Ursprungs. Steinkohle ist durch Inkohlung im Erdzeitalter Karbon, Braunkohle erst später im Erdzeitalter Tertiär entstanden. Braunkohle ist somit jünger als Steinkohle, sie unterscheidet sich von der Steinkohle durch den sog. Inkohlungsgrad. Entscheidend für den Prozess der Inkohlung ist der Druck, dem die Pflanzenteile über Millionen von Jahren ausgesetzt waren. So ist der Grad der Inkohlung bei der tiefer lagernden Steinkohle größer als bei der relativ oberflächennah liegenden Braunkohle. Braunkohle gilt wegen ihres hohen Wassergehaltes von ca. 50 % und ihres im Vergleich zu Steinkohle geringeren Kohlenstoffanteils und geringeren Heizwertes minderwertiger im Vergleich zu Steinkohle. Bedingt durch das Vorkommen von Braunkohle und Steinkohle in unterschiedlicher Größenordnung in Deutschland hatte die Braunkohle in der ehemaligen DDR eine weit größere wirtschaftliche Bedeutung als in den alten Bundesländern. Während Braunkohle in Westdeutschland fast ausschließlich zur Wärme- und Energieerzeugung in Hausfeuerungsanlagen (Braunkohlelebketts) oder Kraftwerken verbrannt wurde, fand in der ehemaligen DDR eine Nutzung der Braunkohle als chemische Rohstoffquelle sowie zur Wärme- und Energieerzeugung statt. Braunkohle wurde dort zum Zwecke der Veredlung dem Lurgi-Spülgas-Schwelverfahren bei 500 bis 550 °C unterzogen. Bei diesem Prozess zur Herstellung von Teer/Teerprodukten fielen etwa 25 % als Mittelöl und ca. 18 % als Leichtöl an. Das Verfahren sollte eine größtmögliche Ausbeute an aliphatischen Kohlenwasserstoffen liefern mit dem Ziel der Gewinnung von Kraftstoff und Paraffin. Der Braunkohlenschwelteer enthielt nur etwa 5,5 % niedere und 9 % höhere aromatische Kohlenwasserstoffe [9]. Unter dem Begriff „höhere aromatische Kohlenwasserstoffe“ sind PAK zu verstehen. Der Grudekoks als Nebenprodukt der Braunkohleverschmelzung diente als

Heizmaterial. In jüngerer Zeit benutzt man Braunkohlekoks, hergestellt nach dem Herdofenverfahren, als Adsorptionsmaterial zur Abgasreinigung in Industriebetrieben und Verbrennungsanlagen.

Neben der Verkokung und Verschmelzung als Entgasungsverfahren gibt es noch die Aufarbeitungsprozesse Vergasung und Hydrierung (sog. Kohleverflüssigung) von Braunkohle und Steinkohle. Vergasung und Hydrierung sind grundlegend andere technische Verfahren als Verkokung und Verschmelzung. Aromatische Amine treten bei der Hydrierung und Vergasung nicht auf.

Über das Vorhandensein von aromatischen Aminen im Braunkohlenteer oder in 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 nachweisen. Die Konzentrationen lagen unter diesen Bedingungen unter 1 mg/kg. Eine Übertragung auf andere Verschmelzungsbedingungen ist ohne weitere experimentelle Absicherung nicht möglich.

Neben den Braunkohleschmelzanlagen gab es in der ehemaligen DDR in Lauchhammer und Schwarze Pumpe Braunkohlekokereien, die hüttentauglichen Braunkohlenkoks in einem Hochtemperaturverfahren hergestellt haben. Die Prozessführung war abweichend von der Steinkohlenverkokung. Aus den Verkokungskammern wurden die gasförmigen Produkte abgesaugt und durch Kondensation Teer und Mittelöl abgeschieden. Das Mittelöl wurde zu Kraftstoff weiter verarbeitet. Der bei der Hochtemperaturverkokung in Lauchhammer gewonnene Braunkohlenteer entsprach noch einem Schwelteer [10]. Den Braunkohlenhochtemperaturkoks benötigte die Hüttenindustrie. Bei der Verkokung von Braun- und Steinkohle ist der Koks das Hauptprodukt, Teer das Nebenprodukt, dagegen ist bei der Verschmelzung der Teer das Hauptprodukt und Koks das Nebenprodukt.

## 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 [11; 12].

## 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 [13].

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](http://www.dguv.de/ifa), Webcode m233461
- [8] Persönliche Mitteilung der Verwaltungs-Berufsgenossenschaft (2010)
- [9] *Bleichert, J.*: Zur Kanzerogenität von Braunkohlenschwelteer. *Zbl. Arbeitsmed.* 48 (1998) Nr. 2, S. 144-149
- [10] Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 16, 1965, S. 699
- [11] *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
- [12] *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
- [13] Persönliche Mitteilung, 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 produzieren, die heute in die Kategorien K1A oder K1B 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-Aminobiphenyl, 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 eingereicht.

Einen Eindruck von der Komplexität der Farbstoffchemie 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 hervorgerufen 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 Farbstoffe 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 Farbstoffe 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 Farbstoffherstellung haben politische Persönlichkeiten (Bismarckbraun oder Viktoriablau) oder andere eindrucksvolle Dinge (Kongorot, Sambesischwarz, 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-Aminobiphenyl 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-Aminobiphenyl 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 Anthrachinonfarbstoffen 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-Aminobiphenyl

### 10.2.1 Herstellung

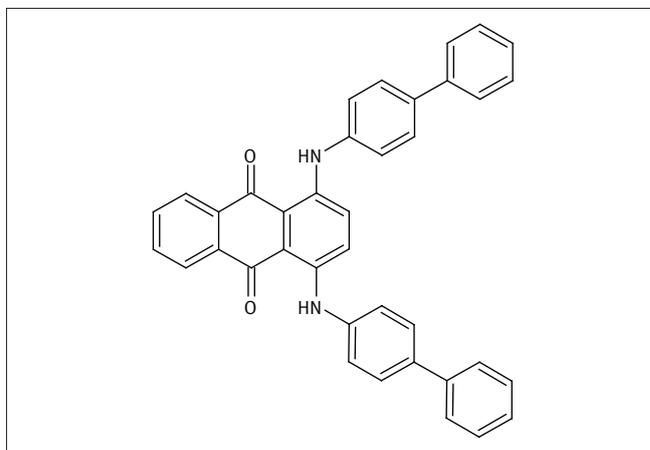
4-Aminobiphenyl wird nach der Standardmethode für die Herstellung von aromatischen Aminen, also durch Nitrieren von Biphenyl und Reduktion des 4-Nitrobiphenyls, erhalten. Bei der Nitrierung entstehen geringe Mengen 2-Nitrobiphenyl. Bayer hat die Herstellung von 4-Aminobiphenyl 1953 aufgegeben [5].

### 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-Aminobiphenyl mit 1,4-Dihydroxyanthrachinon (Chinizarin); Handelsname: Alizarin Cyanin Grün GT

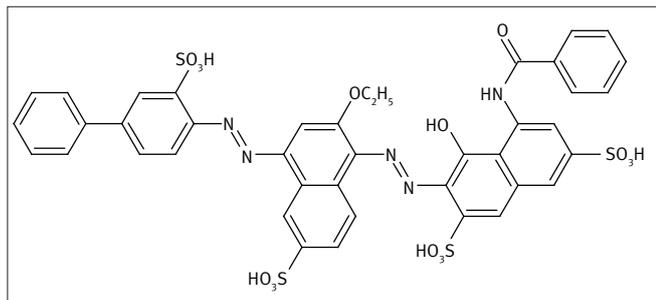
Abbildung 10.1:  
Struktur von Acid Green 36



- C.I. 28470 – Direct Green 13 (Abbildung 10.2): durch Sulfonieren zur 4-Aminobiphenyl-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-Aminobiphenyl 1953 eingestellt.

Abbildung 10.2:  
Struktur von Direct Green 13



### 10.2.3 Sonstiges

Die einzige weitere hier bekannte technische Verwendung von 4-Aminobiphenyl 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, Alkalischemelze 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].

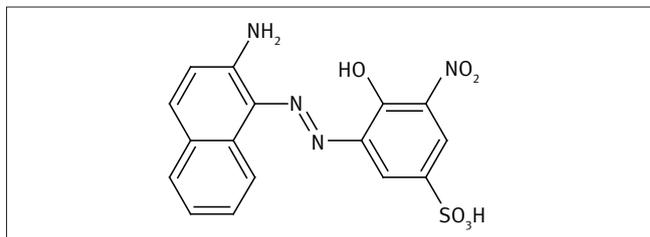
### 10.3.2 Farbstoffe

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

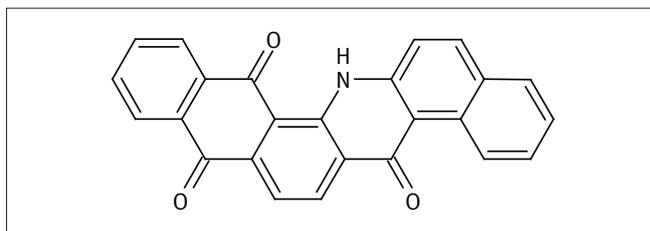
Abbildung 10.3:  
Struktur von Acid Green 45



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

Abbildung 10.4:  
Struktur von Vat Red 35



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

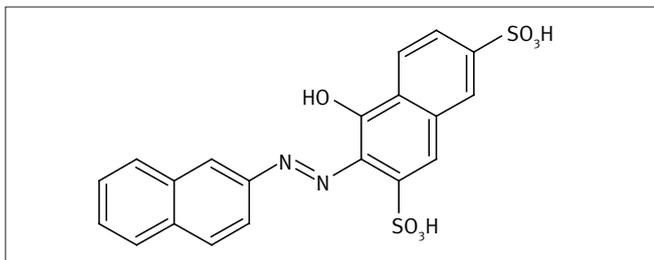
Die Fa. Bayer stellte einen Farbstoff her, der nur in der 2. Auflage genannt ist:

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 10.5:  
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.

Laut Chemikalien-Nachweiskatalog von 1987 enthielt die Tobias-Säure in der DDR maximal 2 % 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 ( $\gamma$ -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 enthielt. 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 S5R, ~ S5RX
- 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:

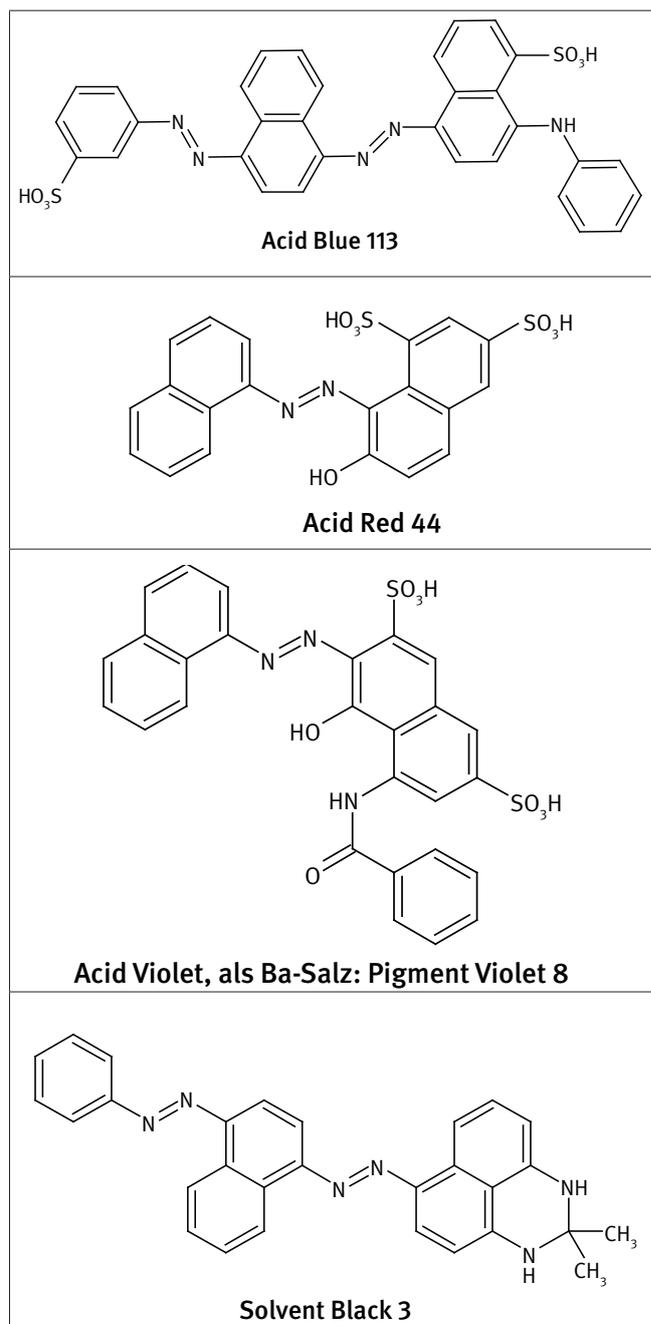
- BASF: Acid Violet 67 = Basolan Violet B, Pigment Violet 8 = Vulkanosin Violet BB

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

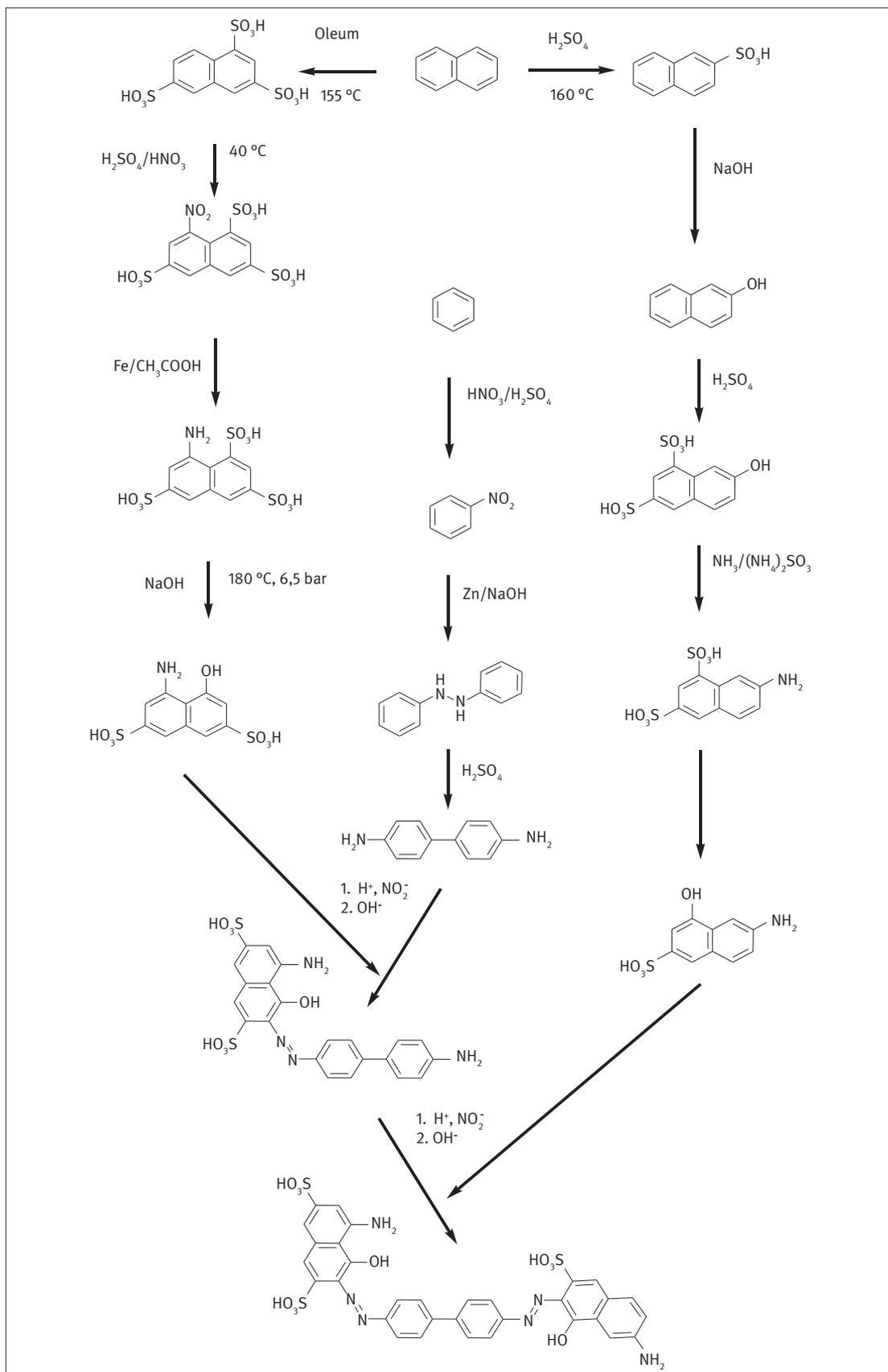
Abbildung 10.6:  
Strukturen von 1-Naphthylamin-Farbstoffen



### 10.4.3 Farbstoffvorprodukte

Durch Sulfonylieren 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-Aminonaphthalinsulfonsäuren 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 Abbildung 10.7).

Abbildung 10.7:  
Herstellung von Direct Blue 2



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.

## 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).

Hersteller und Handelsnamen:

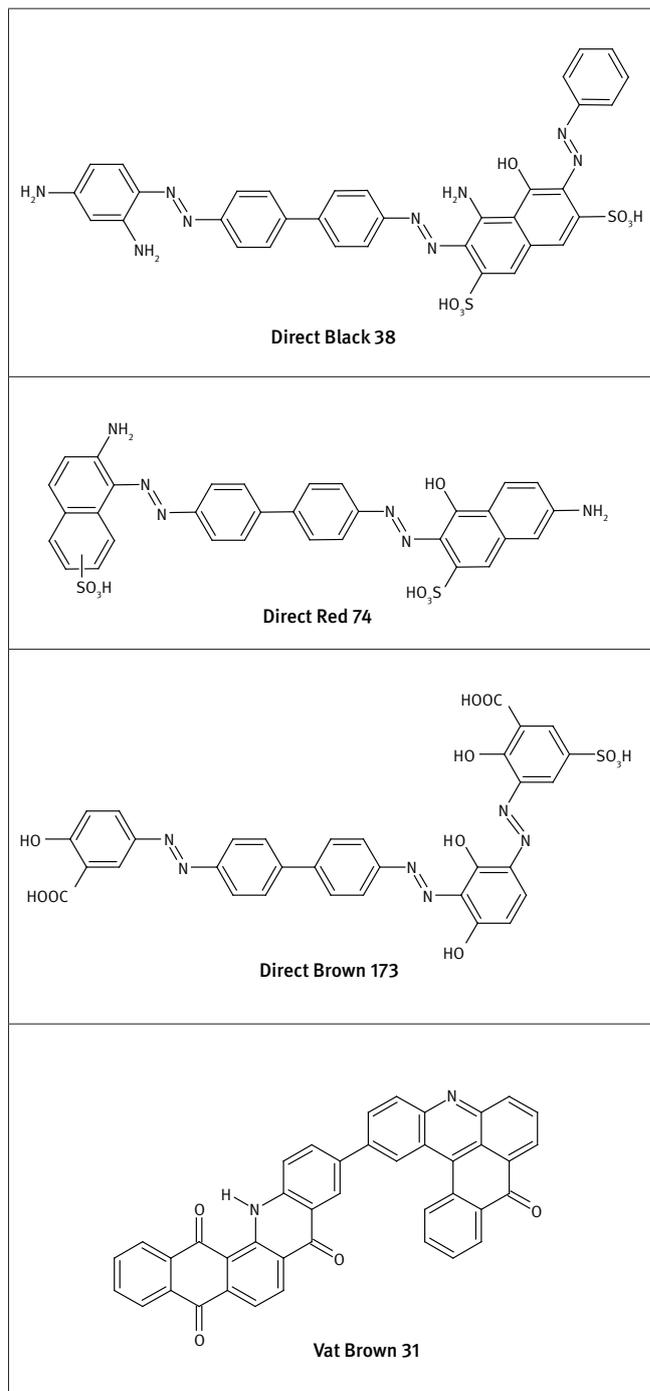
- Bayer: Benzo Schwarzblau BH, Benzo Blauschwarz BH, ~ FBH
- Cassella: Chromleder Dunkelblau BHM, Diamin Schwarz BHM, Diaminogen Velour Schwarz B
- Ciba: Chromleder Marineblau BH, Diazo Wildleder Schwarz, Melantherin BH, ~ BHX, Diazo Schwarz CR, Chromleder Schwarz BH, ~ CR, ~ DR
- Wolfen: Cutamin Dunkelblau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

C.I. 30235 – Direct Black 38: durch Diazotieren von Benzidin und Kuppeln im schwach Sauren mit 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, erneutes Diazotieren (am anderen Ende des Benzidins) und Kuppeln mit m-Phenylendiamin; Diazotieren von Anilin und Kuppeln mit dem vorher erzeugten Vorprodukt (Abbildung 10.8).

Hersteller und Handelsnamen:

- Bayer: Benzo Tiefschwarz E, Benzo Leder Schwarz E, Papier Schwarz T

Abbildung 10.8:  
Strukturen von Benzidinfarbstoffen



- 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-anthrachinon-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 Farbmittel wurden und werden aus 3,3'-Dichlorbenzidin, 2,2',5,5'-Tetrachlorbenzidin, 3,3'-Dimethoxybenzidin (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 Farbmittel

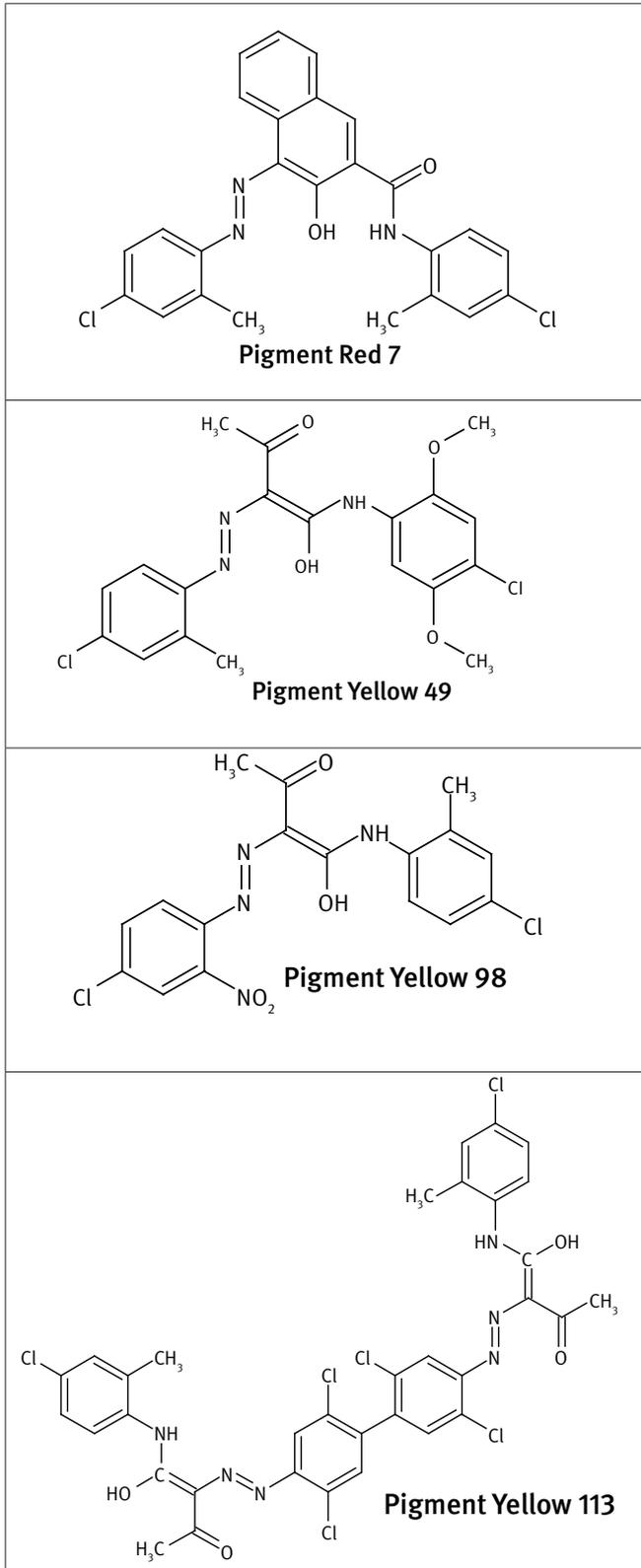
Es sind sechs Pigmente bekannt, bei deren Herstellung 4-Chlor-o-toluidin eingesetzt wurde. Von diesen wurde eines nach 1945 nicht mehr und ein zweites nur in Japan produziert. Die restlichen vier Pigmente sind:

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

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



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)

Hersteller und Handelsname:

- Hoechst: Hansa Brillantgelb 10GX

C.I. 21126 – Pigment Yellow 113: durch Umsetzung von Acetessigester 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)

Hersteller und Handelsnamen:

- BASF: Solvent Violet 10 = Spritechtrot 3B, A.V.9 = Echtsäureviolett ARR, Basacid Rot 498

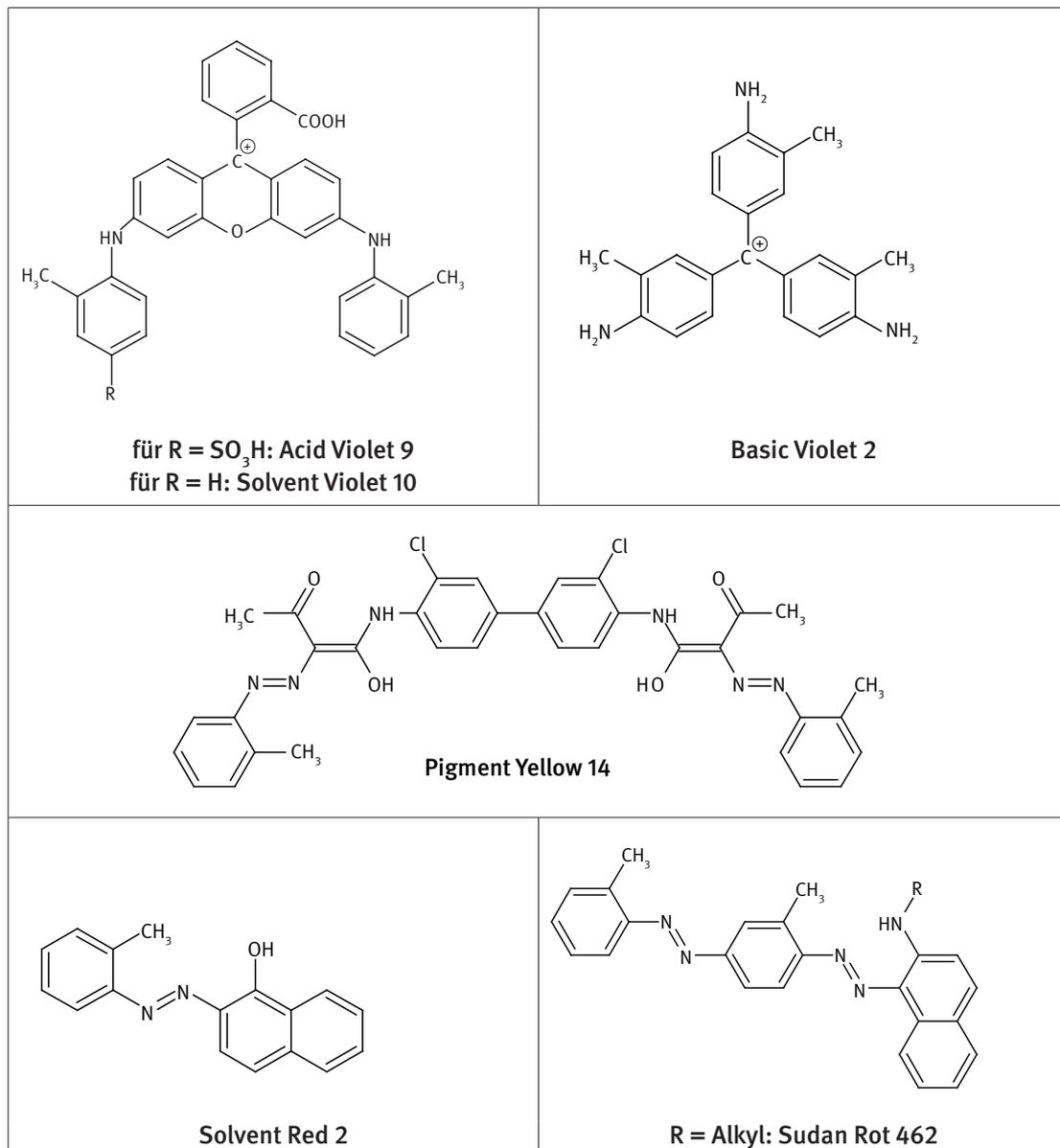
- Ciba: Acid Violet 9 = Kition Fuchsin A2R, Oxanalviolett A2R, Echt Lederviolett 4RN, Kitionviolett 4RN, Seifenviolett 4RN, Erio Fuchsin A2R

C.I. 42520 – Basic Violet 2: durch Kondensation von o-Toluidin und Formaldehyd zu 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan (K1B) 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

Abbildung 10.10:  
Strukturen von o-Toluidin-Farbstoffen



C.I. 21095 – Pigment Yellow 14: durch Umsetzung von Acetessigester oder Diketen mit 3,3'-Dichlorbenzidin zum Bisacetessigsäureamid, 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 Farbstoffe für Mineralölprodukte

Die TRGS 614 verbietet die Verwendung von Azofarbstoffen, die in die dort genannten krebserzeugenden aromatischen Amine gespalten werden können, und von deren Gemischen sowie von Zwischen- und Fertigerzeugnissen, die mit diesen Farbstoffen bzw. deren Gemischen 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.

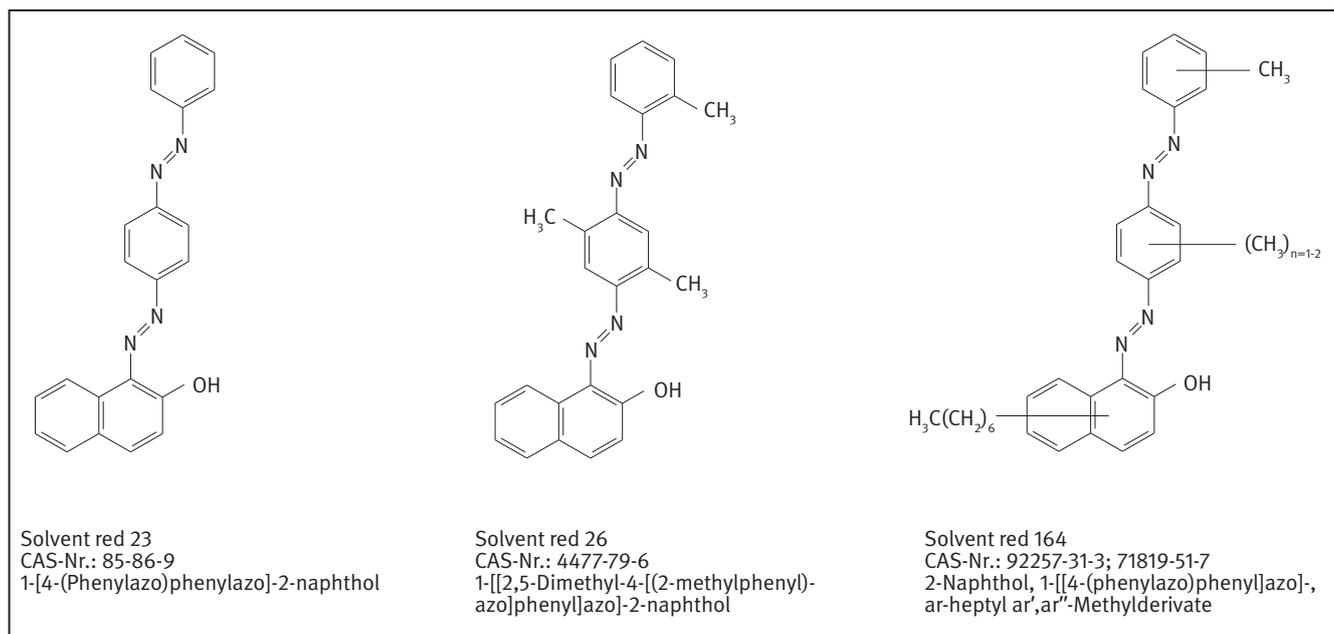
Der zuletzt genannte Farbstoff wird erhalten durch Diazotieren von o-Toluidin, Kuppeln mit sich selbst zu o-Aminoazotoluol (K1B), erneutes Diazotieren und Kuppeln mit einer Mischung von zwei 2-Naphthylaminen, die am Stickstoff mit zwei verschiedenen, langen Alkylresten substituiert sind. Der Farbstoff wird von der Fa. BASF hergestellt. Er ist seit 1977 **der** per Mineralölsteuergesetz vorgeschriebene Farbstoff zur Kennzeichnung von steuerlich begünstigten Mineralölprodukten. Der Farbstoff, Handelsname Sudan Rot 462 (Abbildung 10.10), wird in der Raffinerie dem fertigen Produkt als Farbstofflösung im Injektionsverfahren zugegeben und gelangt letzten Endes – wenn auch in sehr verdünnter Form – zum Endverbraucher, auch zum privaten.

Zum Färben von Schmierölen und -fetten ist er ebenfalls geeignet (siehe Abschnitt 13.5).

Ein weiterer Farbstoff für Mineralölprodukte ist Solvent Red 164, der unter den beiden CAS-Nummern 92257-31-3 (Abspaltung von o-Toluidin) und 71819-51-7 erhältlich ist. Nach den vorliegenden Informationen besteht „Solvent Red 164“ aus einem Isomerenmisch, das in seiner Struktur ähnlich zu Solvent Red 26 ist, allerdings zur Verbesserung der Lipophilie weitere Alkylsubstituenten enthält (Abbildung 10.11; 2-Naphthol, 1-[[4-(phenylazo)-phenyl]azo]-, ar-heptyl ar',ar''-Methyl-derivate). Je nach Hersteller und selbst je nach Charge differieren bei diesem Farbstoff offenbar der Grad der Alkylierung bzw. Methylierung sowie die Stellung der Methylgruppen an zwei der drei aromatischen Ringe. Grundkörper von Solvent Red 164 ist Solvent Red 23 (Abbildung 10.11).

Der berufliche Umgang mit Solvent-Red-164-basierten Produkten führt offenbar nicht zu einer relevanten Belastung mit o-Toluidin. So zeigten Biomonitoringuntersuchungen des britischen Health and Safety Laboratory (HSL), dass Rissprüfer und Formulierer, die Solvent-Red-164-haltige Produkte verwendeten, keine im Vergleich zur Allgemeinbevölkerung erhöhten o-Toluidin-Werte im Urin aufwiesen [10].

Abbildung 10.11:  
Strukturen der Azofarbstoffe Solvent Red 23, 26 und 164



## 10.8 Exposition

Zu Zeiten der Verwendung von 4-Aminobiphenyl, 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-Aminobiphenyl, 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/m<sup>3</sup> 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 flüssig. 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/m<sup>3</sup> o-Toluidin anzusetzen. Hautkontakt konnte beim versehentlichen Berühren des Tauchrohrs auftreten. Dies pasierte 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 [11].

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).

### Krebserzeugende Azofarbstoffe in der DDR

Nach Chemikalien-Nachweiskatalog von 1987 [12] wurden 1986 die in der Tabelle 10.1 aufgeführten krebserzeugenden Azofarbstoffe in der DDR produziert.

Tabelle 10.1:  
1986 in der DDR produzierte krebserzeugende Azofarbstoffe (K1B)

Handelsname	Bezeichnung	Freisetzbare Amin
Crypurorange 8221	1-Amidino-5-hydroxy-4-(2-methoxy-phenylazo)-3-methyl-pyrazol	2-Methoxyanilin
Crypurorange GL	1-Amidino-4-(2-methoxy-5-methyl-phenylazo)-3-methyl-5-hydroxy-pyrazol	p-Kresidin
Diamazo	2,3'-Dimethyl-4'-diacetylamino-azobenzen	o-Toluidin
Chicagoblau 6B	Direct Blue 1	3,3'-Dimethoxybenzidin (o-Dianisidin)
Sudanrot G	Solvent Red 1	2-Methoxyanilin
Sudanrot R	Solvent Red 17	p-Kresidin

## 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] Presentation 2011: Meeting of the Working Group on Action to Control Chemicals, held on 25th October 2011. Hrsg.: Health and Safety Laboratory (HSL), United Kingdom. [www.hse.gov.uk/aboutus/meetings/iacs/acts/watch/251011/hsl-presentation-red-164.pdf](http://www.hse.gov.uk/aboutus/meetings/iacs/acts/watch/251011/hsl-presentation-red-164.pdf)
- [11] Mitteilung der Fa. Infraserb Hoechst, 2007
- [12] Chemikalien-Nachweiskatalog 1987. VEB Zentrale Informationsverarbeitung Chemie (ZIC), Berlin 1987



# 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

Falls zur Flachdachabdichtung Teerdachbahnen verwendet wurden, wurden diese mit Heißteer verklebt. Diese Teerkliebmasse 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 Teerkliebmasse haben die Dachdecker in Kesseln erhitzt. Die Verarbeitungstemperatur der geschmolzenen Teerkliebmasse 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 Kliebmasse wurden die Dachbahnen möglichst blasenfrei ausgerollt. Um Undichtigkeiten zu vermeiden, verlegte man in der Regel zwei bis drei Schichten Dachbahnen übereinander. Sofern undichte Teerdachbahnen nicht abgerissen, sondern repariert wurden, wurden die neuen Teerdachbahnen 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 Analysenmethoden 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 Teerkliebmassen wurde aus der Literatur ermittelt [2] und die Herstellung einer ausreichenden Menge bei einer Firma der Teerchemie in Auftrag gegeben. Die Kliebmasse 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 Teerkliebmasse wurde für die Nachstellung der Kliebarbeiten 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 Teerkliebmassen nach Vorgabe des Dachdeckers.

Für die Arbeiten am Kocher ergab sich eine Exposition gegenüber 2-Naphthylamin von 14,8 µg/m<sup>3</sup>. 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/m<sup>3</sup>. 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 Kliebarbeiten 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 1930er-Jahren begann die Produktion von Bitumendachbahnen. Die Teerdachbahnen wurden ab den 1950er-Jahren zunehmend von Bitumendachbahnen abgelöst: 76 % betrug der Anteil der reinen Bitumendachbahnen (keine Verschnitte mit Teer) und 24 % der Dachbahnen auf Teerbasis inkl. Teer-Bitumen-Verschnitte im Jahr 1956. Bei 88 % reinen Bitumendachbahnen (keine Verschnitte mit Teer) und 12 % Dachbahnen auf Teerbasis inkl. Teer-Bitumen-Verschnitte lag das Verhältnis im Jahr 1965. Die Verteilung war in Abhängigkeit von Standorten der Kohleindustrie und Erdölindustrie regional unterschiedlich. 1967 waren über 90 % der am Markt gehandelten Dachbahnen reine Bitumenbahnen (keine Verschnitte mit Teer) und nur noch weniger als 10 % auf Teerbasis inkl. Teer-Bitumen-Verschnitte. 1970 lag der Anteil der Teerdachbahnen inkl. Teer-Bitumen-Verschnitte nur noch bei knapp 5 %, bei etwas mehr als 95 % reinen Bitumenbahnen (keine Verschnitte mit Teer)<sup>1, 2</sup>. Ab 1979 wurden teerhaltige Dach- und Dichtungsbahnen 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

Da eine Materialunverträglichkeit zwischen Teer und Bitumen besteht, wurden Bitumendachbahnen niemals mit Heißteer verklebt, sondern immer in Heißbitumen verlegt. Aus dem gleichen Grund konnten Dächer mit undichten Teerdachbahnen nicht direkt mit Bitumenbahnen repariert werden. Bitumen wurde in Blöcken geliefert. 1964 kamen die ersten Bitumenschweißbahnen auf den Markt, die ab den 1970er-Jahren verstärkt eingesetzt wurden. Die Dachdecker erhitzen die Bitumenschweißbahnen mit einem Propangasbrenner oder Heißluftfön von der Unterseite. Die erweichten Bitumenschweißbahnen verkleben auf diese Weise miteinander. Ein Verkleben mit Heißbitumen ist nicht erforderlich. Bei der Verarbeitung von Heißbitumen und Bitumendachbahnen ist aufgrund der Zusammensetzung des verwendeten Ausgangsmaterials eine Exposition gegenüber krebs erzeugenden aromatischen Aminen ausgeschlossen.

<sup>1</sup> Verband der Dach- und Dichtungsbahnen-Industrie e. V. (VDD), Geschäftsbericht von 1970

<sup>2</sup> Bericht der Normenkommission des VDD von Juni 1949 bis Juni 1951

## 11.1.3 Flachdachabdichtung und Isolierung – DDR

### Flachdachabdichtung

Wie in vielen Bereichen so waren auch Dachdeckerarbeiten in der DDR nach TGL-Vorschriften auszuführen. Zur Abdichtung von Flachdächern sahen die TGL-Vorschriften in den 1960er- und 1970er-Jahren Dachpappen und Dach- und Dichtungsklebmassen sowohl auf der Basis von Steinkohlenteer als auch auf der Basis von Bitumen vor (TGL 118-0154 „Dachdeckungsarbeiten“ in Verbindung mit TGL 22317/01 „Teer-Sonderdachpappen und Bitumendachpappen“, Januar 1974). Aufgrund der unterschiedlichen Verfügbarkeit der Rohstoffe Braunkohle, Steinkohle und Erdöl in der DDR wurden Dachdeckerarbeiten vorwiegend mit Produkten auf Bitumenbasis erledigt, Teerprodukte hatten nur geringe Bedeutung [3]. Teerdachpappen wurden mit Heißteer und Bitumendachpappen mit Heißbitumen verklebt, Bitumendachpappen mit Aufschmelzschicht entsprachen den in der BRD vorhandenen Bitumenschweißbahnen. Ab dem 1. Januar 1981 wurden für Dachdeckungen nur Bitumendachpappen und Schindeln produziert (TGL 22317/01 Ausgabe Dezember 1979, gültig ab dem 1. Januar 1981). Die Verwendung der Bitumenmaterialien für Dachdeckerarbeiten regelte die TGL 22317/08 vom Mai 1980. Sie wurde zum 1. Februar 1981 verbindlich eingeführt.

### Bauwerksisolierung

Für Sickerwasserabdichtungen und Sperrmaßnahmen gegen Erdfeuchtigkeit waren Voranstriche, Pappen, Dichtungsbahnen, Klebmassen und Spachtelmassen auf der Basis von Steinkohlenteer und von Bitumen vorgesehen (TGL 10689 Blatt 3 und Blatt 4, April 1970). Unter den zugelassenen Pappen befanden sich die sogenannte „nackte Teerpappe“ und die „nackte Bitumenpappe“ („nackt“ bedeutet unbesandet). Nackte Teerpappen wurden bis Ende der 1980er-Jahre produziert. Unter Bereiche mit Sickerwasserabdichtung fallen z. B. Straßen- und Eisenbahnbrücken, Hofkellerdecken, Spritzwasserräume (Großküchen, Waschräume etc.).

### 11.1.4 Abdichtung – Flüssigkunststoffe

Neben dem klassischen Abdichtungsmaterial Bitumen verwenden Dachdecker seit einigen Jahren gelegentlich Mehrkomponenten-Kunstharzsysteme auf der Basis von ungesättigten Polyesterharzen, Methylmethacrylatharzen, 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,

Methyl-bis(methylthio)phenylen-1,3-diamin oder Diethyltoluylen-diamin enthalten sein. Die genannten aromatischen Amine sind nicht als krebserzeugend eingestuft (siehe auch Abschnitt 11.10 „Säureschutzbau und Beschichtungsarbeiten“).

### 11.1.5 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.

### 11.1.6 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 1B eingestuft. Neben 4,4'-Diaminodiphenylmethan waren weitere Aminhärter in Gebrauch, aber keine mit in Kategorie 1A oder 1B eingestuft 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 Gemische 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

Teer-Epoxidharz-Systeme auch heute noch verwendet. Diese Materialien enthalten anstelle von herkömmlichem Teerpech/Teerölen entweder Petrolharz, modifiziertes Teerpech oder modifizierte Teeröle, deren krebserzeugende Komponenten abgereichert wurden.

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

Die analytische Untersuchung der Härterkomponente eines Zweikomponenten-Epoxidharzes aus dem Jahr 2016 mit 5 bis 10 % modifiziertem Anthracenöl mit <0,005 % Benzo[a]pyren (und deshalb nicht als krebserzeugend zu kennzeichnen) hat 13 mg 2-Naphthylamin/kg und 1 mg 4-Aminobiphenyl/kg ergeben.

Für den Bereich Korrosionsschutz bedeutet dies, dass eine Exposition gegenüber krebserzeugenden aromatischen Aminen bei der Verarbeitung von Teer-Epoxid-Produkten vorgelegen hat. Bei Handauftrag bestand nur dermale Exposition, bei der Anwendung im Spritzverfahren kam es zu inhalativer und dermaler Exposition.

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 Drehrohröfen 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 [4].

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 Hochofen 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 Druckluftschlämmern 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 „Schüttrutsche“ 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 [5; 6].

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, Convertern 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 Gießbrinnen 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 [7].

#### **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, Hansa gelb, Lackrot, Permanentrot, Signalrot, Encelackviolett, Brillantgrün, Heliogenblau, Bremerblau und Pigmenttiefschwarz [8; 9].

### **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 [7].

### **Farbstoffe und Pigmente im Malerhandwerk**

Farbstoffe sind lösliche Farbmittel; sie ergeben mit Wasser oder einem anderen Lösungsmittel eine Färbefähigkeit. 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 [9], ein noch älterer Name ist der Begriff „Körperfarbe“ [7].

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 Gemische, 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 Azofarbstoffen 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 Azofarbstoffe eingesetzt wurden“ [10].*

### **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 Farbstoffen 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 [7] 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) [7].

#### 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 [11].

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 Kuppelungskomponente 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 [12]. Beispiele für Azopigmente sind Hansagelb, Mikrolith Gelb, Litholrot, Permanentbordo, Signalrot und Ectorange L [8; 13].

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 [7].

In den Fachgeschäften für das Malerhandwerk waren Azofarbstoffe, Azopigmente sowie Gemische 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 Gemische haben ein größeres Deckvermögen als das ursprüngliche Azopigment. Der Azopigmentgehalt im Gemisch liegt bei 10 bis 20 %. Das Azopigmentgemisch 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 Pigmentgemische – in Funktion eines Streckmittels – mehr Substrat verwendet als zur sättigenden Aufnahme des Pigments erforderlich war. Derartige Farbmittelgemische gab es als preisgünstige Verschnittfarben im Handel [7]. Beim Anmischen eines Anstrichs aus einem Azopigmentgemisch, 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 [14].

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 1A und 1B eingestuft sind, finden sich im Abschnitt „Farbstoffe in 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 [7; 8]. 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 [7; 8]. 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 [9]. 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 [7]. 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“ [10].*

Bei der Verarbeitung industriell hergestellter Malerprodukte bestand ab 1960 allenfalls noch bei der Bearbeitung von Holz mit anwendungsfertigen flüssigen Farbbeizen eine Expositionsöglichkeit 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 und Malerinnen 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 und Malerinnen 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.

#### **Wände gestalten mit Musterwalzen**

Die Maler haben mit ihren selbst hergestellten Leimfarben Innenwände nicht nur flächig gestrichen, sondern die gestrichene Wand bisweilen zusätzlich künstlerisch gestaltet. Hierfür haben sie Musterwalzen (siehe Abbildung 11.1) benutzt. Diese haben ein reliefartiges Gummiprofil und wurden in eine Halterung eingesetzt. In der Halterung befanden sich zwei Transportwalzen sowie ein kleiner Behälter zum Aufnehmen von Leimfarbe (Abbildung 11.2). Über die beiden Transportwalzen gelangte die Leimfarbe aus dem Behälter auf das Gummiprofil der Musterwalze. Beim Abrollen auf der Wand wurde die Leimfarbe von der Walze als Muster auf die Wand übertragen. Zur Herstellung der Leimfarbe haben Maler und Malerinnen die im Farbensortiment des Betriebs vorhandenen Farbentöne verwendet. Durch Kombination verschiedener Musterwalzen mit verschiedenen Farben nacheinander konnte auf der Wand ein Muster ähnlich einer Tapete erzeugt werden. Anhand von Musterblättern (siehe Abbildungen 11.3 und 11.4) wählten die Kunden ein Muster aus. Die Musterwalzen-Technik diente schwerpunktmäßig in den 1950er- und 1960er-Jahren als Ersatz für Tapeten.

Abbildung 11.1:  
Musterwalzen-Sortiment



Abbildung 11.2:  
Gerät mit Musterwalze und Transportwalzen



Abbildung 11.3:  
Musterblätter



Abbildung 11.4:  
Musterblätter



### **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 Farbtons 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 [15]:

- 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 Gemisch 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 Gemische 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 [16]. 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 Farbtons 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. [17].

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 Farbersteller 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 [7].
- 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 zu keinem Ergebnis führen, darf für das Gebiet BRD bis 1971 und für das Gebiet DDR bis 1976 anhand der Kenntnisse über Azofarbstoffe im Malerhandwerk die Expositionsbeurteilung, wie nachfolgend dargestellt, 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 Transparentlacken 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 pigmentierten Farbstoffen 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.

- BRD: 1960 bis 1971, DDR: 1960 bis 1976  
Ein Kontakt zu Azofarbstoffen, die aus krebserzeugenden 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 1A oder 1B eingestuft aromatischen Amine nachgewiesen werden. Aromatische Amine, die als krebserzeugender Stoff der Kategorie 1A 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 1A hin. Die Untersuchungen liefern keinen Beweis dafür, dass bei der Produktion der 161 historischen Farbbeizen Azofarbstoffe eingesetzt worden wären, bei deren Spaltung in Kategorie 1A eingestufte aromatische Amine freigesetzt werden. Für aromatische Amine der Kategorie 1B der krebserzeugenden Stoffe fanden sich dagegen deutlich höhere Konzentrationen. Nähere Informationen hierzu finden sich im Abschnitt „Farbstoffe in 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.

- BRD: ab 1972, DDR: ab 1977  
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 (BRD) bzw. 1977 (DDR) keinesfalls anzuwenden, d. h., 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 oder einer Farbbeize, aus der o-Toluidin freigesetzt werden kann.

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! Krebs erzeugende aromatische Amine als solche wurden den üblichen Malerprodukten ohnehin zu keiner Zeit zugegeben.

#### 11.4.8 Xylamon und Xyladecor

Die von Malern verarbeiteten Produkte „Xylamon“ und „Xyladecor“ haben fungizide und insektizide Wirkstoffe wie Lindan, Pentachlorphenol, Dichlofluanid, Permethrin oder Tebuconazol enthalten. Bindemittel waren Alkydharze, Lösungsmittel war Testbenzin. Zum Einfärben der stets farbigen Produktreihe „Xyladecor“ wurden Pigmente verwendet, keine Azofarbstoffe. Steinkohlenteeröl haben die von Malern auf Dachuntersichten, Balkone und Holzverkleidungen von Gebäuden gestrichenen Produkte „Xylamon“ und „Xyladecor“ nie enthalten.

Zusätzlich hatte der Hersteller von „Xylamon“ und „Xyladecor“ Teerölpräparate (siehe Abschnitt 11.5 „Holzschutz“) im Programm, die neben Teeröl noch Pentachlorphenol und Lindan enthielten. Diese Spezialprodukte dienten zur Nachpflege grundimprägnierter Kühlturmhölzer und ähnlicher Anwendungsbereiche.

#### 11.4.9 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. Krebs erzeugende 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 dienten Steinkohlenteeröle zur Nachbehandlung bereits eingebauter 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).

Holzschutzmittel auf der Grundlage von Steinkohlenteerölen haben das Prüfprädicat 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.

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

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 „Obstbaumkarbolineum“, das zur Bekämpfung von Schädlingen im Obstbau eingesetzt wurde.

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 130 bis 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 [18] 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-Naphthylamingehalte von 370 mg/kg (Anthracenöl) und 140 mg/kg (Waschöl) ergeben [19]. 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.

### **Gesetzliche Regelungen und deren Auswirkung auf die Zusammensetzung von Carbolineum**

Seit Inkrafttreten der Gefahrstoffverordnung vom 26. August 1986 gab es bereits Carbolineum auf der Basis von Teerölen, deren krebserzeugende Komponenten durch Destillation abgereichert worden waren, weshalb das Carbolineum nicht nach den Regelungen dieser seinerzeit neuen Gefahrstoffverordnung als krebserzeugend gekennzeichnet werden musste. Grund für die entfallene Kennzeichnungspflicht waren schon damals Benzo[a]-pyren-Gehalte <0,005 Gew.-%.

Zum 1. Oktober 1991 trat die Teerölverordnung in Kraft. 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 – abgesehen von Ausnahmen – untersagt.

Zwei Carbolineumproben aus verschlossenen Originalgebinden, die aus der Zeit vor Inkrafttreten der Teerölverordnung stammten, wurden 2001 durch das IFA analysiert. Im Carbolineum, Herstellung vor 1986, wurden 73 mg/kg an 2-Naphthylamin analysiert und im Carbolineum, hergestellt zwischen 1986 und 1991, wurden lediglich 17 mg/kg an 2-Naphthylamin gefunden.

Laut Schreiben eines Herstellers vom 22. April 1997 hat die Untersuchung eines verfahrenstechnisch aufbereiteten (modifizierten) Steinkohlenteeröls für den Holzschutz ergeben, dass der 2-Naphthylamingehalt bei 24 mg/kg liegt.

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 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 Gew.-% für die Herstellung und Verwendung. Eine Abgabe an den privaten Endverbraucher ist verboten [20].

### Teeröle in DDR-Holzschutzmitteln

In der ehemaligen DDR wurden Steinkohlenteeröle zur Imprägnierung von Bahnschwellen, von Zäunen, im Wasserbau etc. verwendet, entweder direkt ohne weitere Zusätze unter ihrem Namen „Steinkohlenteeröl“ oder in teeröhlhaltigen Anstrichstoffen (Erkolineum-braun und Gerozid 80). Im allgemeinen Sprachgebrauch trugen Teeröle für den Holzschutz wie in der BRD den Namen Carbolineum. Öle aus der Verschwelung von Braunkohle wurden in der ehemaligen DDR in zwei Holzschutzmitteln eingesetzt. Im Produkt Ricolit DT 420 als reines Braunkohlenschwefelöl und im Produkt Hylotox JP Braun in Kombination mit Pentachlorphenol und DDT. Aus der Braunkohleverkokung stammte ein Produkt mit dem Namen „Eblanon“ (oder auch „Eplanon“), welches lediglich versuchsweise getestet wurde, aber nicht zur Marktreife gelangt ist.

### 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.

Auf Holzbauteile von Wohngebäuden wurde Carbolineum nicht aufgebracht. Zur Imprägnierung von Dachuntersichten, wobei Überkopparbeiten angefallen sind, haben die Maler nicht Carbolineum sondern lösungsmittelhaltige Holzlasuren auf der Basis fungizider Wirkstoffe eingesetzt.

Im Normalfall trafen bei der Verarbeitung von Carbolineum mit dem Pinsel nur kleinere, versprenkelte Spritzer (aus Sitz- oder Steharbeiten) auf die Haut. Nach der „rule-of-hand“-Methode [21] lässt sich die Menge an Carbolineum, die dabei pro Tag auf die Haut gelangt ist, abschätzen. Sie liegt zwischen 0,05 ml und 0,1 ml Carbolineum. Ist das Carbolineum dagegen über den Pinsel an die Hand(innenseite) gelaufen, können bis zu 0,25 ml (entspricht 0,25 g) die Haut benetzt haben.

Die Arbeiten mit Carbolineum waren bei Malern wegen des Teerölgeruchs nicht sehr beliebt und außerdem an bestimmte Witterungsverhältnisse gebunden. Ferner haben hingegen Privatpersonen oder Selbstständige wie Landwirte 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

Betriebe, die sich auf den Bereich Holz- und Bautenschutz spezialisiert hatten, übernahmen neben verschiedenen Abdichtungs- und Isolierarbeiten auch die Imprägnierung großer Holzflächen mit Teerölen. Je nach Umfang der Arbeiten wurde das Teerölprodukt entweder von Hand mit dem Pinsel oder im Spritzverfahren aufgetragen. Die Verarbeitung im Spritzverfahren war mit dermalen und inhalativer Exposition verbunden, beim Streichverfahren bestand nur Hautkontakt. Es waren größere Hautflächen (z. B. Arme) betroffen und es kann pro Arbeitstag Carbolineum in der Größenordnung von 1 ml bzw. 1 g (Dichte von Carbolineum liegt bei ca. 1 g/cm<sup>3</sup>) auf die Haut gelangt sein.

### 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 mg/m<sup>3</sup> – nachgewiesen werden [22].

## 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 [23].

### 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 [24]:

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

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 [25] ergaben folgende Resultate: Bei allen elf Probanden lagen die Urinkonzentrationen von Anilin, 4-Chloranilin, o-Toluidin, 2,4- und 2,6-Toluyldiamin, 3,3'-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 1B, wurde ebenfalls nur bei einem Schornsteinfeger im Urin festgestellt. Lediglich das ebenfalls als krebserzeugend der Kategorie 1B eingestufte 4,4'-Methylen-bis-(2-chloranilin) wurde bei neun von elf Probanden gefunden.

## 11.7 Kampfmittelbeseitigung und Sanierung von Rüstungsaltslasten

Gut 70 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.

Neben den Produktionsstätten, Munitionsdepots etc. aus dem Zweiten Weltkrieg existieren immer noch Rüstungsaltsstandorte aus der Zeit des Ersten Weltkrieges.

### 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 [26] 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 Staubentwicklung 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 abgebrannt. 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 [27].

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. Unge-reinigter 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. Ferner wurde ein Mangel an Sprengstoffen und Treibladungspulver gegen Kriegsende häufig durch Zugabe von Streckmitteln (z. B. Holzmehl als Kohlenstoffträger oder Kochsalz) ausgeglichen.

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 Cyclotrimethyltrinitramin (Hexogen) und Ammoniumnitrat. 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) [28]. TNT ist und war aufgrund seiner Stoßunempfindlichkeit und der daraus resultierenden Handhabungssicherheit der am meisten eingesetzte Sprengstoff.

In Initialzündern werden Bleiazid, Bleipikrat, Bleistyphnat, Quecksilberfulminat (Knallquecksilber) und 6-Diazo-2,4-dinitrophenolat verwendet [29]. 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 2 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.

### Nitro- und Aminonaphthaline

Nitronaphthaline wurden in Deutschland und Frankreich während des Ersten Weltkrieges in erheblichem Maße zur Füllung von Kampfmitteln eingesetzt. Ferner fanden Nitronaphthaline während des Zweiten Weltkrieges in Deutschland Verwendung bei der Herstellung von Treibladungspulvern. Mono-, Di- und Trinitronaphthaline wurden regelmäßig auf Rüstungsalstandorten aus der Zeit des Ersten Weltkrieges nachgewiesen, darunter gelegentlich auch 2-Nitronaphthalin. 2-Nitronaphthalin ist als krebserzeugender Stoff der Kategorie 1B eingestuft, Dinitronaphthaline in Kategorie 2. In einer Granatenfüllung konnten neben 1-Nitronaphthalin (60,4 g/kg) und 2-Nitronaphthalin (0,84 g/kg) auch die korrespondierenden Amine, das 1-Aminonaphthalin (6,49 g/kg) und das 2-Aminonaphthalin (0,14 g/kg), identifiziert werden [30].

Aromatische Amine, die als krebserzeugende Stoffe der Kategorie 1A oder Kategorie 1B eingestuft sind, wurden zur Füllung von Kampfmitteln, gleich welcher Art, normalerweise nicht eingesetzt. Aus den in Kampfmitteln enthaltenen Nitroaromaten können jedoch unter bestimmten Bedingungen aromatische Amine entstehen. Das 1-Aminonaphthalin (1-Naphthylamin) und 2-Aminonaphthalin (2-Naphthylamin) könnten auch als Streckmittel oder als Stabilisator der Granatenfüllung zugefügt worden sein.

Bei der Kampfmittelbeseitigung und bei der Sanierung von Rüstungsaltslasten besteht somit die Möglichkeit des Kontakts zu aromatischen Aminen.

### 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 Aushubarbeiten, 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 am Standort gezielt produzierten 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 1B 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-phenyldiamin), das als krebserzeugender Stoff der Kategorie 1B eingestuft ist, lediglich in sechs von ca. 14 000 Proben identifiziert [31].

Das bedeutet letztendlich, dass sowohl bei der Sanierung von Rüstungsaltslasten als 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 1A oder Kategorie 1B eingestuft sind, wurden in den Kampfstoff- und Sprengstofffabriken nicht hergestellt und in Munitionsanstalten normalerweise nicht zur Füllung von Kampfmitteln, gleich welcher Art, eingesetzt.

Trotzdem können in Einzelfällen als krebserzeugend eingestufte aromatische Amine entgegen der üblichen Verfahrensweise als Streckmittel oder Stabilisator in Munition verwendet worden sein.

Aromatische Amine können außerdem durch mikrobiologischen Abbau oder Umwandlung aromatischer Nitroverbindungen entstehen, wenn die aromatischen Nitroverbindungen als Explosivstoffe oder als Vorstufen für Explosivstoffe oder als Produktionsrückstände der Sprengstoffherstellung längere Zeit Erdkontakt hatten (z. B. Bombenzerscheller, 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 1B ausgewiesen.

Beschäftigte von Kampfmittelzerlegebetrieben, der Kampfmittelräumung und -beseitigung sowie der Sanierung von Rüstungsaltslasten waren normalerweise nicht gegenüber den als krebserzeugend der Kategorie 1A eingestuften aromatischen Aminen 2-Naphthylamin, 4-Chlor-o-toluidin, 4-Aminobiphenyl und Benzidin sowie dem in Kategorie 1B eingestuften aromatischen Amin o-Toluidin exponiert. Der analytische Nachweis von 2-Naphthylamin in einer Granatenfüllung (siehe Abschnitt 11.7.2) zeigt jedoch: Beschäftigte aus dem Bereich Kampfmittelbeseitigung und Sanierung von Rüstungsaltslasten können in Einzelfällen gegenüber humankanzerogenen aromatischen Aminen exponiert gewesen sein. Exposition gegenüber 2,4-Diaminotoluol, einem aromatischen Amin der Kategorie 1B, 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 [32]. 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 expositionsminimierenden 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 [33].

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 Zahnpachtel 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 [23].

## 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. Trag-schichten 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) [34]. 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 [35].

### 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 [36].

Nach dem Einbau des Straßenteers verdunsteten 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 Benzolfraktion 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 [37].

## 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.

In der DDR gab es ab 1970 Haftvermittler für den Straßenbau ausschließlich auf der Basis von Bitumen (Bitumen B 80 oder B 200). Es handelte sich um eine Emulsion von Bitumen mit Wasser. Weder Teer noch Lösungsmittel waren enthalten. Die Haftvermittler dienten als Kleber zwischen alter, befahrener Schwarzdecke und dem Einbau der neuen Deckschicht und wurden mittels eines sogenannten Gutrunators aufgetragen: ein Spezialfahrzeug aus einem Behälter für die Bitumenemulsion mit Querbalken und Düsen sowie Flüssiggasbehälter. Es musste von einem Lkw gezogen werden. Die Bitumenemulsion wurde vor dem Einbau auf ca. 60 °C erhitzt. Der Haftvermittler wurde mit Waggon zur Mischanlage transportiert und dort in Behälter abgefüllt.

## Verdrängung der Straßenteere durch Bitumen

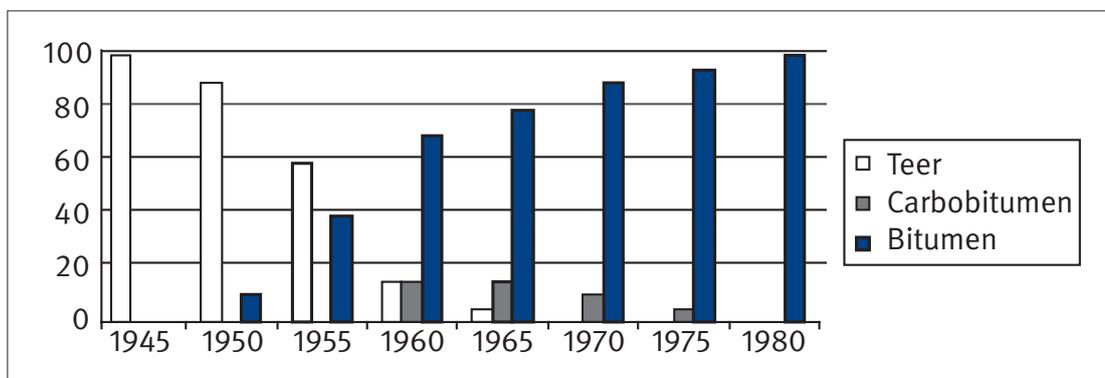
Schon Anfang der 1950er-Jahre hat man damit begonnen, Straßenteere durch Bitumen zu ersetzen (Abbildung 11.5). Straßenteere und Bitumen wurden von da an zunächst parallel verwendet. Die Absatzkurve für Straßenteere verzeichnet für das Jahr 1960 mit 460 000 t ihr Maximum [37]. Diesen 460 000 t Straßenteer 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 [38].

Der Einsatz von „reinem“ Straßenteerpech als Bindemittel endete praktisch gegen Ende der 1960er-Jahre, der Einsatz von Carbobitumen dauerte zu dieser Zeit noch an [39]. Im Jahr 1974 hatte der Absatz von Straßenteer mit ca. 50 000 t die Tiefststände aus den Jahren 1926 und 1946 erreicht [37]. 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 11.5:  
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 Fahrbanddecken 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 [40]. 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 Straßenbaufirmen 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. [40]. 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 1B der krebserzeugenden Stoffe eingestuftes aromatisches Amin, enthalten. Der Aminanteil liegt meist bei 10 bis 20 % [41].

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 % [41].

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 Polyharstoff-Polyurethan-Kombinationen vorkommen.

N,N-Dimethylanilin ist als krebserzeugender Stoff (K2) 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.

## 11.13 Inertol

### 11.13.1 Historische Entwicklung

Der Begriff „Inertol“ steht für eine ganze Gruppe von Schutzanstrichen für Eisen und Stahl, Zink, Beton und Putz. Auch zum Beschichten von Asbestzement-Dachplatten konnte Inertol früher verwendet werden.

Die Entwicklung des Produkts Inertol geht auf den Chemiker Dr. Roth zurück, der bereits vor 1900 mit diesem Material die aus Beton gefertigten und undicht gewordenen Trinkwasserbehälter der Stadt Frankfurt abdichten konnte. Roth ließ sich das Produkt patentieren und produzierte Inertol in einem eigenen Werk. Wenig später hat die Fa. Paul Lechler, Stuttgart, den Vertrieb des Inertols übernommen. Im Jahr 1904 war mit „Inertol I“ das erste Inertol-Produkt der Fa. Lechler auf dem Markt.

Seitdem wurden ca. 50 Produkte mit der Bezeichnung „Inertol“ hergestellt. Die Mehrzahl der Inertole sind Einkomponentenprodukte, selten Zweikomponentenprodukte. Die meisten gab es nur kurz im Lieferprogramm, zum Teil wurden sie als andere Inertol-Produkte fortgeführt. Am Markt haben sich folgende neun Inertol-Produkte mit ihren Untertypen/Sorten etabliert:

- Inertol I,
- Inertol 49,
- Inertol 82,
- Inertol 88,
- Inertol Plastofalt,
- Inertol Poxitar,
- Inertol Elastomasse,
- Silo Inertol,
- Inertol Kunststoff.

Beispiele für Untertypen/Sorten sind:

- Inertol I dick U,
- Inertol 49 rotbraun,
- Inertol 49 W dick

### 11.13.2 Teer und Bitumen in Inertol-Produkten

In Unkenntnis der tatsächlichen Gegebenheiten wird häufig fälschlich angenommen, dass Inertol früher stets auf der Basis von Steinkohlenteer beruhte und es erst Ende der 1960er- oder in den 1970er-Jahren Inertol auf der Basis von Bitumen gegeben hätte.

Die Problematik beim Umgang mit Inertol in den ersten sieben Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts wurde in der

Gefahr gesehen, die von den im Inertol enthaltenen Lösungsmittel ausgeht. So gibt es Berichte über Lösungsmittelvergiftungen durch Inertol [42].

Diese Berichte über die Lösungsmittelvergiftungen durch Inertol belegen gleichzeitig, dass es Inertol auf der Basis von Bitumen mindestens bereits seit 1930 gegeben hat.

Der größte Teil der produzierten Inertol-Produkte war auf der Basis von Bitumen oder Naturasphalt, die Produkte auf Steinkohlenteerbasis waren in der Minderheit. Das Verhältnis lag bei etwa zwei Drittel Bitumenprodukten zu einem Drittel Teerprodukte.

Die Zweikomponenten-Inertole haben bis September 1981 Teerpech bzw. Teeröl und Epoxidharz gemeinsam in derselben Komponente enthalten, ab Oktober 1981 befand sich das Teermaterial in der Härterkomponente.

Seit dem 1. Januar 1993 sind alle Einkomponenten-Inertol-Produkte, die früher Teerpech oder Teeröl enthielten, teerfrei.

Ab September 1989 wurden die Teeröle in Zweikomponenten-Inertol-Produkten durch verfahrenstechnisch aufbereitete (modifizierte) Teeröle ersetzt. Diese modifizierten Teeröle enthalten weniger als 50 mg/kg Benzo[a]pyren und waren daher nicht als krebserzeugend zu kennzeichnen. Zweikomponenten-Inertol gab es bis 2010.

Die Farbe ist kein Unterscheidungskriterium zwischen Inertol auf Bitumenbasis und Inertol auf Teerbasis. Normalerweise sind Teer- und Bitumenprodukte schwarz. Es gab aber sowohl für Produkte auf Teerbasis als auch für Produkte auf Bitumenbasis die Möglichkeit, Zwischenanstriche in einem anderen Farbton aufzubringen.

### 11.13.3 Inertol und Anwendungsbereiche

Bei der Beurteilung im BK-Verfahren ergibt sich meist – wie in anderen Bereichen auch – das Problem, dass die Erkrankten nicht mehr wissen, welche genaue Bezeichnung das von ihnen verarbeitete Inertol hatte. In solchen Fällen kann anhand des Anwendungsgebietes auf die Art des Inertols geschlossen werden.

#### **Anwendungen von Inertol auf Bitumenbasis**

Der Hersteller von Inertol-Produkten hat in seinen Technischen Merkblättern beispielsweise darauf hingewiesen, Inertol-Produkte auf Teerbasis nicht für trinkwasserberührte Flächen, Innenräume, gemauerte und verputzte Kelleraußenwände oder Stallungen zu verwenden. Den von Teermaterialien ausgehenden starken Geruch verursachen die im Teer enthaltenen Phenole. Teerbeschichtungen auf trinkwasserberührten Flächen könnten Geruch und Geschmack des Trinkwassers beeinträchtigen. Im

Technischen Merkblatt für das Produkt auf Bitumenbasis „Silo Inertol“ wird wiederum darauf hingewiesen, dass es sich um ein phenolfreies Anstrichmittel handelt.

Sofern Inertol als Beschichtungsmaterial eingesetzt wurde, kam bei folgenden Arbeiten/Objekten Inertol auf Bitumenbasis oder Naturasphalt zur Anwendung:

- Inertol-Anstriche auf Blechdächern und Dachrinnen,
- Arbeiten mit Inertol in Innenräumen,
- Arbeiten mit Inertol in Silos, Stallungen und sonstigen landwirtschaftlichen Einrichtungen,
- Arbeiten in Trinkwasserbehältern oder sonstigen Anlagen mit Kontakt zu Trinkwasser,
- Streichen von gemauerten und verputzten Kelleraußenwänden. Kelleraußenwände für bewohnte Gebäude oder von Menschen anderweitig genutzte Gebäude (Krankenhäuser, Kindergärten, Schulen etc.) wurden üblicherweise mit Inertol-Anstrichen auf Bitumenbasis versehen.
- Arbeiten in Hallen von Industriebetrieben an Rohren, Behältern etc. sowie außerhalb von Hallen Bereiche über Erdniveau, d. h. alle Bereiche ohne Erdkontakt, ohne ständigen Kontakt zu Wasser oder aggressiven Flüssigkeiten.

### **Anwendungen von Inertol auf Teerbasis**

Kontakt zu Inertol auf Teerbasis kann angenommen werden, wenn einkomponentige Inertol-Produkte bis Dezember 1992 in folgenden Bereichen verwendet wurden:

- Arbeiten im Stahlwasserbau: Schleusen, Schleusenkammern, Wehre beschichten, Hafenanlagen, Kläranlagen, Abwasserwirtschaft, Staudämme und Talsperren,
- Unterwasserbereich von Brückenpfeilern, begehbare und befahrbare Flächen (Laderampen, Beton- und Stahlbrücken), Treibstofflager, Streusalzsilos.

Außerdem wurde Einkomponenten-Inertol auf Teerbasis bis Mitte der 1960er-Jahre bisweilen auch zur Abdichtung von Kelleraußenwänden benutzt.

Ferner bestand Kontakt zu Inertol auf Teerbasis bzw. ab September 1989 zu Inertol auf der Basis modifizierter Teeröle bei der Verarbeitung zweikomponentiger oder dreikomponentiger Inertol-Produkte.

### **Anwendungsverfahren:**

Einkomponentige Inertol-Produkte wurden in der Regel gestrichen, selten im Spritzverfahren aufgetragen. Mehrkomponentige Inertol-Produkte wurden gestrichen, aber auch gespachtelt und gespritzt, insbesondere ab den 1980er-Jahren.

### **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](http://www.dguv.de/ifa), Webcode m203972
- [2] *Franck, H.-G.; Collin, G.:* Steinkohlenteer – Chemie, Technologie und Verwendung. Springer, Berlin 1968
- [3] *Bleichert, J.; Ebert, R.:* Teer, Bitumen, Benzpyren – eine Abschätzung des Gesundheitsrisikos am Arbeitsplatz. Z. gesamte Hyg. 34 (1988) Nr. 10, S. 567-569
- [4] *Römpps Chemie-Lexikon, Bd. 3: H – L. 8. Aufl. Hrsg.: Otto-Albrecht Neumüller. Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart 1983*
- [5] *Feuerfestbau. Werkstoffe – Konstruktion – Ausführung. 3. Aufl. Hrsg.: Deutsche Gesellschaft Feuerfest- und Schornsteinbau, Düsseldorf. Vulkan, Essen 2002*
- [6] *Routschka, G.; Wuthnow, H. (Hrsg.): Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe. Aufbau, Eigenschaften, Prüfung. 4. Aufl. Vulkan, Essen 2007*
- [7] *Gatz, K.:* Lehrbuch des Malerhandwerks. Hermann Rinn, München 1948
- [8] *Farbstoffe für die Farblack-Industrie und verwandte Gebiete. Hrsg.: I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main 1937*
- [9] *Pigmente und Pigmentzubereitungen der BASF. Ludwigshafen am Rhein, 1954*
- [10] *Bolt, H. M.; Golka, K.:* Zur früheren Exposition von Malern gegenüber Azofarbmitteln. Arbeitsmed. Sozialmed. Umweltmed. 28 (1993), S. 417-421
- [11] Mitteilung der Fa. Glasurit

- [12] Das Färben von Holz. Hrsg.: I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main 1931
- [13] Abschlussbericht der Arbeitsgruppe „Azo-Farbmittel“ des Arbeitskreises Arbeitsmedizin der Arbeitsgemeinschaft der Bau-Berufsgenossenschaften (AKAM), Juni 1990
- [14] Farbmittel für Holzbeizen. Technische Information der Fa. BASF, Ludwigshafen September 1986
- [15] *Schiemann, G.*: Die Chemie der natürlichen und künstlichen organischen Farbstoffe. Leopold Voss, Leipzig 1936
- [16] Mitteilung der Fa. Farbenwerke Wunsiedel, 3.8.1988
- [17] RAL – Informationsschrift. Hrsg.: Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung, Sankt Augustin 2007
- [18] Persönliche Mitteilung der RÜTGERS Germany GmbH, Castrop-Rauxel, 2012
- [19] Persönliche Mitteilung der Cefic – Coal Chemical Sector Group (CCSG), Brüssel, Belgien 2010
- [20] 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, und ABl. EU (2009) Nr. 164, S. 7-31
- [21] *Long, C. C.; Finlay, A. Y.; Matthai, S. M.; Davidson, D. C.*: Area of skin disease can be used to indicate amount of treatment needed. *BMJ* 313 (1996), S. 690
- [22] *Hahn, J.-U.*: PAK-Belastungen für Schweißer im Gleisbau? *Arbeit und Gesundheit* 59 (2008) Nr. 5, S. s20
- [23] *Blome, H.; Lichtenstein, N.; Kredel, P.; Goergens, U.*: 2-Naphthylamin – Materialproben, Luftkonzentrationen, Biomonitoring. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 59 (1999) Nr. 11/12, S. 445-446
- [24] *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
- [25] *Letzel, S. et al.*: Biomonitoring bei Schornsteinfegern. Internationales Fachgespräch über Arbeitsmedizin in der Bauwirtschaft, Baden-Baden, 18.-20.3.1996
- [26] 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
- [27] 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
- [28] *Meyer, R.*: Explosivstoffe. 5. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim, 1979
- [29] Untersuchung der Rüstungsalzlastverdachtsstandorte in Bayern. iABG – Bereich Umwelt- und Managementsysteme. Im Auftrag des Bayerischen Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, 1999
- [30] Persönliche Mitteilung Dr. *Tobias Bausinger*, Fa. Envilytix, Wiesbaden
- [31] Mitteilung aus dem Regierungspräsidium Gießen, Abteilung Staatliches Umweltamt Marburg
- [32] *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
- [33] Sanierung PAK-haltiger Klebstoffe. Handlungsanleitung zum Entfernen PAK-haltiger Klebstoffe für Holzfußböden. Hrsg.: Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft, Berlin 2005.
- [34] *Oberbach, J.*: Teer- und Asphaltstraßenbau. 2. Aufl. Straßenbau, Chemie und Technik, Heidelberg 1950
- [35] Geschichte des Autobahnbaus aus bayerischer Sicht. Hrsg.: Bayerisches Staatsministerium des Innern. [www.stmi.bayern.de/bauen/strassenbau/baukultur/08090](http://www.stmi.bayern.de/bauen/strassenbau/baukultur/08090)
- [36] Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie. 16. Bd. Soja bis Terpentinöl. 3. Aufl. Urban & Schwarzenberg, München 1965
- [37] 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)

- [38] *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
- [39] *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.
- [40] BaP-Jahre. BK-Report 2/2013. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin 2013
- [41] Auswertung von Sicherheitsdatenblättern durch GISBAU
- [42] *Rosenthal-Deusen, E.*: Vergiftungen durch ein Anstrichmittel (Inertol). *Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg.* 2 (1931) Nr. 1, S. 92-98

# 12 Schreiner- und Tischlerhandwerk

## 12.1 Einleitung

Ein direkter Umgang mit als krebserzeugend eingestuft aromatischen Aminen lag 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 wässrigen Holzbeizen bestehen, wenn diese Azofarbstoffe enthielten, die bei einer reduktiven Spaltung derartige Amine freisetzen können. Holzbeizen wurden und werden z. B. in der Möbelfertigung, im Innenausbau und bei der Fertigung von Leisten und Rahmen eingesetzt.

Eine weitere Expositionsmöglichkeit bestand bei der Verarbeitung von Steinkohlenteerölen (Carbolineum) oder Imprägnierölen (aufbereitetes Steinkohlenteeröl, z. B. für die Bundesbahn oder die Post); diese Produkte konnten 2-Naphthylamin enthalten (siehe Abschnitt 11.5).

Nachfolgend wird ausschließlich die Verarbeitung von Holzbeizen näher betrachtet.

## 12.2 Holzbeizen – Inhaltsstoffe, Rezepturen, Verarbeitung

### 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]. Beim Beizen bleibt die Holzstruktur weiterhin sichtbar. 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,
- Kombinationsbeizen, z. B. Räucherbeizen, Wachsbeizen.

Das Färbeprinzip des chemischen Beizens beruht im ersten Schritt 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 meist synthetischen Farbstoffen und Ergänzungsmitteln, die ein gutes Eindringen und ein gleichmäßiges Aufziehen bewirken. Der Beizvorgang besteht im Wesentlichen im Tränken der Holzfaser 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. Neben Farbstoffen können auch Pigmente enthalten sein. Kombinationsbeizen enthalten neben Farbstoffen auch reaktionsfähige Chemikalien.

Im Regelfall wurden bis in die 1970er-Jahre Holzbeizen als Pulverbeizen bezogen und nach Bedarf angesetzt, ab dieser Zeit wurden Beizen auch als Fertiglösung angeboten. 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 in Beizen häufig Farbpigmente verwendet. Im Folgenden werden aufgrund der potenziellen Bioverfügbarkeit ausschließlich wässrige Systeme und hierin lösliche Farbstoffe betrachtet.

### 12.2.2 Farbstoffe in Holzbeizen

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.

Zahlreiche Quellen, z. B. *W. Zimmermann* [5], *W. Sonne* [6], *I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft* [7], *J. Koidl* [8], *K. Seiffert* [9], *E. Stock* [10], *H. Wulf* [11], *Myslak und Bolt* [12] enthalten nähere Angaben zu Beizenrezepturen und enthaltenen Farbstoffen.

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 aus dem Jahr 1982 für den Farbstoff Direct Black 38 rund 150 Synonyme auf, in einem anderen Report für Orange G rund 200 Synonyme). Andererseits unterscheiden sich Farbstoffe häufig nur durch eine ergänzende Buchstabenbezeichnung, die jedoch nicht immer mit aufgeführt wird. Eine zweifelsfreie Identifizierung ist erst in jüngerer Zeit durch Angabe der CAS- oder Colour-Index-Nummer möglich.

Eine mögliche Quelle für aromatische Amine stellt die reduktive Spaltung entsprechend aufgebaute Azofarbstoffe dar. In den o. g. Literaturstellen werden Azofarbstoffe häufig mit genannt, stellen aber auch nur einen Teil der eingesetzten Farbstoffsysteme dar. Nach derzeitigem Kenntnisstand wurden immer die verschiedensten Farbstoffsysteme je nach Verwendungszweck und gewünschtem Farbton einzeln oder in Kombination gleichzeitig eingesetzt. Eingestufte aromatische Amine konnten allerdings auch bei der Herstellung zahlreicher weiterer Farbstofftypen eine Rolle spielen, z. B. bei Arylmethanfarbstoffen. Je nach Aufreinigung der Farbstoffe ist ein Restgehalt an Amin als Verunreinigung denkbar.

Abbildung 12.1:  
Originalverpackungen historischer Holzbeizen



Die Analytik erfolgte durch das IFA. Die Proben wurden in Anlehnung an DIN EN 14362-1 und -2 „Textilien – Verfahren für die Bestimmung bestimmter aromatischer Amine aus Azofarbstoffen“ [14] sowie DIN EN ISO 17234 „Leder – Chemische Prüfungen – Bestimmung bestimmter Azofarbstoffe in gefärbten Ledern“ (Norm-Entwurf 3/2008) [15] analysiert. 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 Bestimmungsgrenzen liegen je nach Amin in der Größenordnung von 1 bis 5 mg/kg (ppm).

Die heutigen Hersteller verfügen nicht mehr über genaue Rezepturdaten aus der Zeit vor den 1970er-Jahren. Branchenbezogene Marktdaten, z. B. zu Art und Menge bezogener Rohstoffe o. Ä., liegen nicht vor. Auf der Basis von Rezepturdaten ist ein Einsatz von Azofarbstoffen für die Holzfärbung seit Beginn des 20. Jahrhunderts grundsätzlich zu unterstellen, eine Mengenzuordnung z. B. prozentualer Anteil von Beizen mit Azofarbstoffen am Gesamtmarkt ist nicht möglich.

In einem 2006/2007 durchgeführten Forschungsprojekt wurden Originalpulverbeizen verschiedener Hersteller analysiert [13], 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.

Insgesamt wurden 161 Beizenproben (127 Proben von zwei großen Herstellern sowie 34 Proben von zwölf weiteren Herstellern) analysiert.

Bei rund der Hälfte der Proben (84) konnten keine als krebserzeugend in die Kategorie 1A oder Kategorie 1B eingestuft Amine nachgewiesen werden.

In 35 Proben (22 %) wurden die 1A-eingestuft Amine 4-Aminobiphenyl, Benzidin, 4-Chlor-o-toluidin und 2-Naphthylamin, allerdings in sehr niedrigen Konzentrationen bis maximal 35 ppm, nachgewiesen (Abbildung 12.2). Die Ergebnisse lassen nicht darauf schließen, dass in diesen Produkten entsprechende Azofarbstoffe als

beabsichtigte Rezepturbestandteile enthalten waren. Möglicherweise liegen Verunreinigungen z. B. der eingesetzten Farbstoffe vor (siehe auch Abschnitt 24.2).

Das 1B-eingestufte o-Toluidin wurde in neun der o. g. 35 Proben sowie 16 weiteren Proben mit Gehalten bis zu 200 ppm gefunden, eine Probe wies einen Gehalt von 52 000 ppm auf. Ein hoher Gehalt weist auf entsprechende Azofarbstoffe als Rezepturbestandteil hin.

Bei 57 Proben (ca. 35 %) wurden eines oder mehrere der 1B-eingestuften Amine 4-Aminoazobenzol, o-Toluidin, 2-Methoxyanilin, 3,3'-Dimethoxybenzidin, p-Kresidin,

4-Chloranilin und 4-Methyl-m-phenylendiamin, teilweise neben den o. g. K1A-eingestuften Aminen, nachgewiesen. Das mit Abstand am häufigsten (in 23 % der Proben) nachgewiesene 1B-Amin ist 4-Aminoazobenzol. Dieses kann unter den Analysenbedingungen in die aromatischen Amine Anilin (K2-Amin) und Phenylendiamin (nicht als krebserzeugend eingestuft) weiter gespalten werden und ist daher nicht quantifizierbar. Die Ergebnisse weisen jedoch darauf hin, dass zumindest in einem Teil dieser Proben entsprechende Azofarbstoffe zum Einsatz kamen. Eine Probe wies einen hohen Gehalt an 3,3'-Dimethoxybenzidin auf (72 000 ppm).

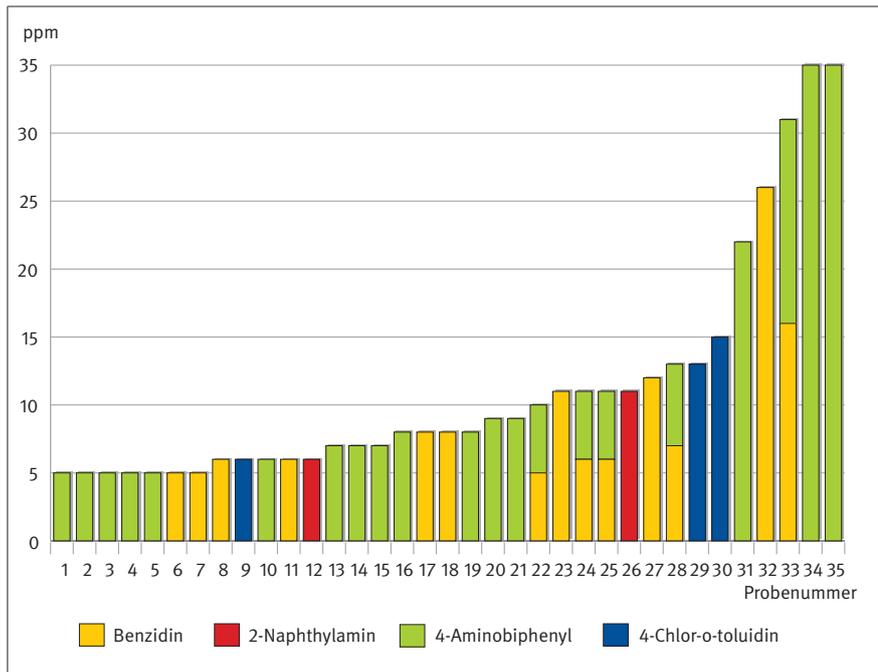


Abbildung 12.2:  
1A-Amine und deren Konzentrationen für alle Proben mit Aminkonzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze

Zusammenfassend ist festzustellen:

- Für das Beizen (Färben von Holz) wurden chemische Beizen ohne Farbstoffzusatz, Beizen auf der Basis von natürlichen oder künstlichen Farbstoffen und -pigmenten sowie Kombinationen hiervon eingesetzt.
- Die Farbstoffgehalte der diese enthaltenden Beizen aus den Rezepturdaten [5 bis 12] weisen eine sehr hohe Bandbreite zwischen einigen Prozent und ca. zwei Drittel der Gesamt Rezeptur auf.
- Es kamen chemisch unterschiedlichste Farbstoffsysteme, z. B. Azo-, Triphenylmethan-, Chinon-, Keton-, Azin- oder Oxazinfarbstoffe, teilweise als Metallkomplexfarbstoffe, einzeln oder kombiniert, in Beizen zum Einsatz. Nur ein Teil der eingesetzten Azofarbstoffe kann bei reduktiver Spaltung als krebserzeugend eingestufte aromatische Amine freisetzen.
- Bei der Untersuchung historischer Holzbeizen waren bei rund einem Drittel der Proben K1A-eingestufte Amine

und/oder das K1B-eingestufte o-Toluidin mit Gehalten bis 35 ppm bzw. bei o-Toluidin bis 200 ppm nachweisbar. In einem Beizpulver wurde nach der Spaltung ein o-Toluidingehalt im fünfstelligen ppm-Bereich gefunden. Dies war die einzige Probe, deren Analyse auf einen Azofarbstoff als Rezepturbestandteil im Prozentbereich hinweist, der o-Toluidin freisetzen kann. Ähnliche Proben mit Hinweis auf Rezepturen mit Azofarbstoffen mit potenzieller Freisetzung von K1-eingestuften Aminen wurden nicht gefunden.

Bei rund 35 % der Proben wurden unter Analysenbedingungen 1B-eingestufte Amine freigesetzt, die Analysenwerte weisen auf den Einsatz entsprechender Azofarbstoffe in einem Teil der Proben hin.

### 12.2.3 Praktische Durchführung von Holzbeizungen

Beizarbeiten mit wässrigen Beizen lassen sich in die Arbeitsschritte Holzvorbereitung, Beizenansatz, Beizauftrag und Nacharbeiten aufteilen:

#### Holzvorbereitung:

- die Beizenaufnahme des Holzes ist u. a. stark von der Oberflächenstruktur (z. B. Glätte, Anzahl/Größe der Poren) abhängig,
- ggf. Entharzung (Abwaschen mit Entharzer oder mit Sodalösung, Nachwaschen mit warmem Wasser),
- gründliches Anfeuchten/Wässern,
- ggf. vorschleifen,
- Holz trocknen lassen, ggf. abschleifen.

#### Beizenansatz/Herstellung der Beizlösungen aus Pulverbeizen:

- Abwiegen der benötigten Menge Pulverbeize (Pulverbeizen wurden früher meist in Einzelbinden mit Mengen zwischen ca. 50 g und mehreren kg oder in Portions-tütchen für 250 bis 1 000 ml Beizlösung bezogen; typische Rezepturen liegen in einem Bereich von ca. 10 bis 50 g Pulverbeize pro Liter Lösung),
- Auflösen der Pulverbeize in heißem Wasser,
- häufig Zugabe von Salmiak.

#### Beizauftrag:

- Beizauftrag mit Pinsel, seltener mit Schwamm oder Lappen,
- möglichst nass beizen (Beizpinsel „gehörig gesättigt“), so viel auftragen, wie das Holz überhaupt aufnehmen kann,
- nach dem Auftragen der Beizlösung gleichmäßig verteilen, Überschuss entfernen („vertreiben“ mit Pinsel oder Schwamm/Lappen),
- bei sehr großen gut saugfähigen Flächen musste zu zweit gearbeitet werden (auftragen bzw. vertreiben), um eine gleichmäßige Oberfläche zu erhalten,
- Verarbeitung selten durch Tauchen oder Spritzauftrag,
- grundsätzlich nur einfacher Auftrag,

- typische benötigte Menge 100 bis 200 ml Beizlösung pro m<sup>2</sup>.

#### 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 speziellen Beizbürsten (Bürste mit eingearbeiteten Lederlamellen),
- weitere Oberflächenbehandlung (z. B. Überlackieren, Wachsen).

## 12.3 Expositionsbeschreibung

### 12.3.1 Umfang der Arbeiten

Der Umfang der Arbeiten mit Holzbeizen ist bei handwerklicher und industrieller Anwendung unterschiedlich. Während in der Industrie häufig 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. 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 eine Person Aufträge komplett ausführte. Im Regelfall war der Anteil an Beizarbeiten noch deutlich geringer.

### 12.3.2 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

In diesem Zeitraum wurden als Rezepturbestandteil in wässrigen Holzbeizen in Literaturquellen auch Azofarbstoffe genannt, die bei reduktiver Spaltung 1A- und/oder 1B-eingestufte Amine freisetzen können. Bei der Untersuchung historischer Holzbeizen [13] waren bei rund einem Drittel der Beizpulver 1A-eingestufte Amine und/oder o-Toluidin mit Gehalten bis 35 ppm bzw. bei o-Toluidin bis 200 ppm (bei einer Beize 52 000 ppm) nachweisbar. Alle o. g. Werte wurden in den Pulverbeizen ermittelt, für die Gebrauchslösung werden diese um mindestens den Faktor 20 verdünnt.

Bei Beizarbeiten sind in diesem Zeitraum Tätigkeiten mit Systemen mit K1A-Amin- oder o-Toluidin-Freisetzung

in der o. g. Größenordnung möglich. Tätigkeiten mit Produkten mit einem hohen Gehalt an entsprechenden Azofarbstoffen sind ohne konkreten Nachweis wenig wahrscheinlich.

Bei rund 35 % der Proben wurden 1B-eingestufte Amine freigesetzt. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass entsprechende Azofarbstoffe in einem Teil der untersuchten Pulverbeizen zum Einsatz kamen.

Die Wahrscheinlichkeit einer Exposition hängt u. a. von der Häufigkeit der Durchführung und den eingesetzten Produkten ab (z. B. ist wahrscheinlicher bei verschiedenen Farbtönen, insbesondere bunten oder starken Farben, häufig wechselnd).

### **Zeitraum ab Anfang der 1970er-Jahre bis Anfang 1990er-Jahre**

Ab Anfang der 1970er-Jahre haben deutsche Farbenhersteller keine Azofarbstoffe auf der Basis K1A-eingestufte krebserzeugender aromatischer Amine (z. B. Benzidin) mehr hergestellt bzw. vertrieben (neue Bundesländer: wahrscheinlich ab Mitte der 1970er-Jahre). Ein Kontakt mit K1A-Amin-ablesenden Azofarbstoffen ist bei Tätigkeiten mit ab diesem Zeitraum hergestellten Produkten ohne konkreten Nachweis nicht anzunehmen.

Azofarbstoffe auf der Basis 1B-eingestufte Amine wurden noch über einen längeren Zeitraum hergestellt bzw. vertrieben. Auf der Grundlage dieser Daten ist bis Anfang der 1990er-Jahre noch ein Umgang mit Beizmaterialien möglich, die Azofarbstoffe enthielten, die 1B-eingestufte Amine einschließlich o-Toluidin abspalten konnten (siehe Abschnitt 11.4.7).

### **12.3.3 Art der Exposition**

Beim Umgang mit Pulverbeizen sind eine inhalative und eine dermale Exposition denkbar.

Eine inhalative Exposition kann beim Ansetzen der Beizlösung aus der Pulverbeize sowie bei Nacharbeiten vorliegen. Aufgrund der Art und 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 12.2.3.) Schleifarbeiten bzw. vergleichbare Arbeiten mit 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 eher unüblichen Verarbeitung wässriger Beizen im Spritzauftrag ist von einer inhalativen Exposition gegenüber Aerosolen auszugehen.

Bei der Aufarbeitung von behandelten Möbeln, beispielsweise bei Restaurationsarbeiten, ist beim Abschleifen von Möbelteilen eine Exposition gegenüber belasteten Stäuben theoretisch möglich. Bei Restaurationsarbeiten werden allerdings Schleifarbeiten weitestgehend vermieden. Außerdem ist bei der Vielzahl der früher in Beizen verwendeten farbgebenden Stoffe ein Kontakt mit Azofarbstoffen, die relevante krebserzeugende Amine abspalten können, wenig wahrscheinlich.

Eine dermale Exposition ist grundsätzlich bei folgenden Arbeitsgängen möglich:

- Umgang mit der Pulverbeize, z. B. beim Abwiegen,
- Beizauftrag und vertreiben, z. B. bei Ballenauftrag, Spritzer bei Pinselauftrag,
- Transport- und 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 Verschmutzen der Hände unmöglich machen“, Hesse & Co., Gebrauchsanweisungen für die Lignal Fabrikate, 1961, S. 7: „Bei Beizarbeiten Gummihandschuhe tragen“). Diese Hinweise erfolgten 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).

In der Praxis wird trotzdem häufig von der Durchführung von Beizarbeiten ohne Handschuhe berichtet.

### **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-Zbl. 86 (1960) Nr. 151, S. 2137-2138. Teil II: Farbstoffbeizen – Chemische Beizen – Kombinationsbeizen. Überblick über den derzeitigen Stand der Entwicklung. Holz-Zbl. 86 (1960) Nr. 156, S. 2243-2246. Teil III: Anwendung und Verarbeitung von Holzbeizen. Überblick über den derzeitigen

- Stand der Beiztechnik. Holz-Zbl. 87 (1961) Nr. 65/66, S. 946-950. Teil IV: Beiztechnik – Auftragsverfahren – Trocknung. Holz-Zbl. 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, Wien 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 ISO 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; PUR = Polyurethan) 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 pre-polymerisiertes 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 GISAG-Cold-Box-Verfahren entwickelt (GISANOL-Verfahren, Phenol-Formaldehyd-Harz, Härter Xylolsulfonsäure, keine Freisetzung aromatischer Amine) [2; 3], sodass das PUR-Cold-Box-Verfahren bis 1990 nicht in relevantem Umfang eingesetzt wurde [4]. Aus dem VEB Metallgusswerk Leipzig ist bekannt, dass 1985 in der Versuchsgießerei Tests mit PUR-Kernen durchgeführt wurden [3].

- 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 [5]. Für die Auswahl der zu berücksichtigenden Amine bei der Analyse der Proben wurde das denkbare Bildungsschema in Abbildung 13.1 zugrunde gelegt [5].

### 13.1.2 Ergebnisse von Arbeitsplatzmessungen

In den Jahren 2002 bis 2008 wurden Arbeitsplatzmessungen in Eisengießereien (Sandguss) und in Aluminiumgießereien (Kokillenguss) durchgeführt. Von 2014 bis 2017 erfolgten weitere Messungen in Eisengießereien (Sandguss) und Aluminiumgießereien (Sandguss und Kokillenguss). In diesen Gießereien wurden PUR-Cold-Box-Kerne eingesetzt.

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 dem Messprogramm von 2014 bis 2017 wurden außerdem noch 2,4-Xylidin und 2,6-Xylidin ermittelt. Von diesen Stoffen gilt nur o-Toluidin als humankarzinogenes aromatisches Amin im Sinne der BK 1301.

Gefährdungen gegenüber den nachgewiesenen Stoffen bestehen insbesondere durch Inhalation der nach dem Abguss freiwerdenden Schwelgase (Abbildung 13.2).

Abbildung 13.1:

Denkbare pyrolytische Bildung von aromatischen Aminen und Isocyanaten aus MDI-basiertem Polyurethan (aufgrund der eingesetzten Produkte sind auch noch weitere Isomere wie z. B. o-Toluidin möglich)

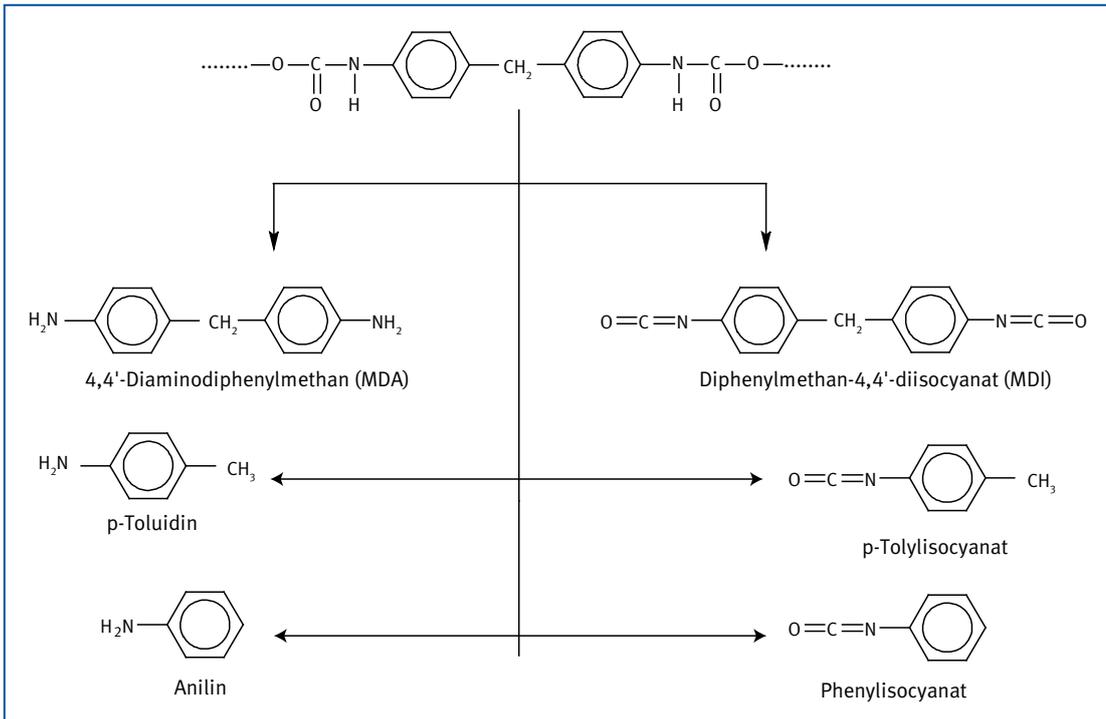


Abbildung 13.2:

Abkühlstation: Den Aluminiumgussstücken haften noch die glühend heißen PUR-Cold-Box-Kerne an; dadurch entstehen Schwelgase. Foto: Berufsgenossenschaft Holz und Metall



In den Tabellen 13.1 bis 13.3 werden ausschließlich Ergebnisse von personengetragenen Messungen aufgeführt, da nur diese für inhalative Expositionen am Arbeitsplatz repräsentativ sind.

Aufgrund von teilweise nur wenigen Messergebnissen bzw. zahlreichen Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze kann ein 90%-Wert nur für o-Toluidin im Aluminium-Sandguss (Tabelle 13.2) angegeben werden.

Zum Nachweis, dass die entsprechend Abbildung 13.1 prognostizierten Zersetzungsprodukte entstehen, wurden auch Emissionsmessungen in Hauptabluftströmen vorgenommen. Die dabei gemessenen Werte von 0,3 bis 2,6 mg/m<sup>3</sup> o-Toluidin sind nicht übertragbar auf Luftkonzentrationen an Arbeitsplätzen.

Alle für o-Toluidin gemessenen Arbeitsplatzkonzentrationen (personengetragen) lagen deutlich unterhalb des derzeit gültigen AGW von 0,5 mg/m<sup>3</sup>.

Tabelle 13.1:  
Messergebnisse krebserzeugender aromatischer Amine (K1B) in Eisengießereien (Sandguss)

Arbeitsbereich	Anzahl Messwerte (Anzahl Betriebe)	Anzahl Werte ◀Bestimmungsgrenze <sup>1)</sup>	Datenzeitraum	4,4'-Diaminodiphenyl- methan in mg/m <sup>3</sup>	o-Toluidin in mg/m <sup>3</sup>
Gießen	5 (4)	5/4	2003 bis 2008	<0,013	max. 0,006
	22 (14)	21/20	2014 bis 2017	max. 0,071	max. 0,05
Auspacken, Ausschlagen	3 (2)	3/3	2005 bis 2008	<0,006	<0,006
	13 (12)	13/12	2014 bis 2017	<0,003	max. 0,004
Transport	1 (1)	1/0	2003	<0,005	0,117 <sup>2)</sup>
	8 (6)	8/7	2014 bis 2017	<0,003	max. 0,005

<sup>1)</sup> erster Wert für 4,4'-Diaminodiphenylmethan/zweiter Wert für o-Toluidin

<sup>2)</sup> Die Messung von 2003 im Arbeitsbereich Transport wurde in der Kabine eines Gabelstaplers durchgeführt, mit dem aus dem Formkasten entleerte Gusspakete zu einer Abkühlstation gebracht wurden. Dabei gelangten die Schwelgase durch geöffnete Fenster in die Staplerkabine. Der Wert ist nicht allgemein auf Arbeitsplätze im innerbetrieblichen Transport übertragbar.

Tabelle 13.2:  
Messergebnisse krebserzeugender aromatischer Amine (K1B) in Aluminiumgießereien (Sandguss)

Arbeitsbereich	Anzahl Messwerte (Anzahl Betriebe)	Anzahl Werte ◀Bestimmungsgrenze <sup>1)</sup>	Datenzeitraum	4,4'-Diaminodiphenyl- methan in mg/m <sup>3</sup>	o-Toluidin (90-%-Wert) in mg/m <sup>3</sup>
Gießen, Auspacken, Ausschlagen, Transport	14 (6)	14/6	2014 bis 2017	<0,003	0,039

<sup>1)</sup> erster Wert für 4,4'-Diaminodiphenylmethan/zweiter Wert für o-Toluidin

Tabelle 13.3:  
Messergebnisse krebserzeugender aromatischer Amine (K1B) in Aluminiumgießereien (Kokillenguss)

Arbeitsbereich	Anzahl Messwerte (Anzahl Betriebe)	Anzahl Werte ◀Bestimmungsgrenze <sup>1)</sup>	Datenzeitraum	4,4'-Diaminodiphenyl- methan in mg/m <sup>3</sup>	o-Toluidin in mg/m <sup>3</sup>
Gießen	2 (1)	1/1	2002 bis 2003	max. 0,008	max. 0,1
	2 (2)	2/0	2014 bis 2017	<0,003	0,005 bis 0,006
Mischtätigkeit: Gießerei, Transport	1 (1)	1/0	2014 bis 2017	<0,003	0,004

<sup>1)</sup> erster Wert für 4,4'-Diaminodiphenylmethan/zweiter Wert für o-Toluidin

### 13.1.3 Aluminiumdruckguss

Das Aluminium-Druckgussverfahren erlaubt die Herstellung komplizierter und dünnwandiger Gussteile mit hoher Maßgenauigkeit und glatter Oberfläche. Je nach Bauart der Gießgarnitur wird bei den zur Herstellung der Gussteile eingesetzten Maschinen prinzipiell zwischen Warmkammer- und Kaltkammer-Druckgießmaschinen unterschieden. Durch den Maschinenführer wird die für den jeweiligen Guss erforderliche Menge in die Gießkammer dosiert. Aus der Gießkammer wird das flüssige Metall daraufhin mittels Kolben in die geschlossene Druckgießform zuerst langsam, dann schlagartig gedrückt.

Vor jedem Schuss wird die noch heiße geöffnete Stahlform der Druckgussmaschine mit einem erhitzten Trennmittel eingesprüht, damit sich das einschießende flüssige Aluminium für den Guss nach seiner Erstarrung besser von der Form ablösen kann. Zur notwendigen Schmierung des Druckkolbens, der in einem heißen Zylinder läuft und das flüssige Aluminium fördert, wird dieser ebenfalls gleitend gemacht.

Aluminium bzw. dessen Legierungen haben eine Schmelztemperatur von oberhalb 500 °C, entsprechend erwärmen, verdampfen und zersetzen sich die Komponenten, die mit ihnen in Kontakt kommen.

Die verwendeten Formentrennmittel bestehen oft aus natürlichen Paraffinen/Wachsen wie z. B. Bienenwachs oder Baumwachs auf der Basis von Nadelbaumharz. Gelegentlich werden diese Wachse wegen der dunklen Färbung auch als „Pechwachs“ bezeichnet, sie sind jedoch nicht mit „Teer-Pech“ aus Steinkohle zu verwechseln. Aromatische Amine sind keine Inhaltsstoffe.

Die verwendeten Kolben-Zylinder-Schmiermittel bestehen oft aus Mineralöl in Kombination mit pulverförmigem Grafit als viskose Schmiere mit ggf. weiterem Zusatz von Schmier- oder Wälzlagerfett (siehe Abschnitt 13.5).

### 13.1.4 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 (MDA, CAS-Nr. 101-77-9) als Härterkomponente verrührt und anschließend per Pinsel auf das Modell aufgetragen. 4,4'-MDA ist ein krebserzeugendes aromatisches Amin der Kategorie 1B, das beim Aushärten des Harzes zu wasserunlöslichen Verbindungen umgesetzt wird und somit als solches nicht mehr vorliegt (weitere Informationen: Abschnitt 11.2. und Kapitel 19).

## 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 oder -gepinselt. 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 (Abbildung 13.3).

### 13.2.2 Expositionsmöglichkeiten

Beim Rot-Weiß-Verfahren („Met-L-Check-Verfahren“) wurden bis ca. 1995 vorwiegend intensiv rotfärbende Azofarbstoffe wie z. B. Solvent Red 19 (CAS-Nr. 6368-72-5, N-Ethyl-1-(4-phenylazophenylazo)-naphthyl-2-amin, Nomenklatur laut Mineralölsteuergesetz, alternative Schreibweise ~2-naphthylamin) bzw. Solvent Red 19 ähnlich (Gemisch Sudanrot M 462, CAS-Nr. 56358-09-9, N-Ethylhexyl-1-(tolylazotolylazo)-naphthyl-2-amin und CAS-Nr. 57712-94-4, N-Tridecyl-1-(tolylazotolylazo)-naphthyl-2-amin) eingesetzt. Durch reduktive Spaltung können die krebserzeugenden aromatischen Amine 4-Aminoazobenzol (K1B) von Solvent Red 19 bzw. o-Toluidin (K1B) von den anderen beiden Farbstoffen freigesetzt werden (siehe Abschnitt 13.5).

Abbildung 13.3:  
Gussteil nach Anwendung des Rot-Weiß-Verfahrens;  
Quelle: Helmut Klumpf Technische Chemie KG, Herten



Von einzelnen Autoren wird aufgrund der Nomenklatur geschlussfolgert, dass von solchen Azofarbstoffen 2-Naphthylamin (K1A) abgespalten wird. Diese Aussage ist falsch. Azofarbstoffe, die krebserzeugende aromatische Amine der Kategorie 1A abspalten können, waren weder in der Vergangenheit noch aktuell in Rissprüfungsmitteln enthalten.

Nach Veröffentlichung der TRGS 614 „Verwendungsbeschränkungen für Azofarbstoffe, die in krebserzeugende aromatische Amine gespalten werden können“ haben die Hersteller ab 1995 verstärkt auch azofarbstofffreie Rissprüfungsmittel, wie Xanthenfarbstoffe (z. B. Solvent Red 49) oder Anthrachinonfarbstoffe, angeboten. Seit 1999 ist in Deutschland die Verwendung von Rissprüfungsmitteln mit Azofarbstoffen, die krebserzeugende aromatische Amine abspalten können, verboten.

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 Rissprüfungsmittel eingesetzt.

Bei aktuellen Internetrecherchen wurden auch zwei Rissprüfungsmittel von deutschen Anbietern gefunden, die die beiden oben genannten Solvent Red 19 ähnlichen Farbstoffe (je <1 %) enthalten, die o-Toluidin abspalten (K1B, krebserzeugendes aromatisches Amin im Sinne der BK 1301). Darüber hinaus sind einige Produkte mit bis zu 2,5 % Solvent Red 164 (CAS-Nr. 92257-31-3; 71819-51-7) kommerziell erhältlich. Dabei handelt es sich nach uns vorliegenden Informationen um ein Isomerenmisch, bei dem eine Verbindung (CAS-Nr. 92257-31-3) o-Toluidin

abspalten kann. Zum Umgang mit Solvent Red 164 basierten Rissprüfmitteln wird auf Abschnitt 10.7.4 verwiesen.

Darüber hinaus fanden sich aber auch einige Produkte mit dem Solvent-Red-Farbstoff CAS-Nr. 56358-10-2 (kein Trivialname bekannt, nicht im Colour Index). Dieser Farbstoff kann m-Toluidin (nicht krebserzeugend) abspalten und fällt damit nicht unter das Verwendungsverbot der TRGS 614.

Gefährdungen bei der Anwendung azofarbstoffhaltiger Rissprüfmittel können bestehen durch Hautkontakt und

durch Inhalation der beim Einsprühen freiwerdenden Aerosole der roten Farbkomponente (siehe Tabelle 13.4).

Die Dauer der inhalativen und/oder dermalen Exposition ist wegen des kurzen Sprühvorgangs oder des nachträglichen Entfernens (Abwaschen) der roten Farbe im Regelfall sehr kurz (geringer Schichtexpositionsanteil). Ausnahmen sind in Abhängigkeit von der Größe und Form der Bauteile möglich (z. B. Oberflächenprüfung großer Walzen).

Tabelle 13.4:

Arbeitsschritte bei der zerstörungsfreien Rissprüfung mit dem Rot-Weiß-Farbeindringverfahren (Met-L-Check-Verfahren)

Arbeitsschritt	Tätigkeit	Ist eine Exposition gegenüber rotem Farbstoff möglich?	
		inhalativ	dermal
1	Reinigung der Prüfteile mit einem organischen Lösemittel	nein	nein
2	Aufsprühen des Eindringmittels (selten Pinselauftrag)	ja (nein)	ja
3	Einwirkzeit von ca. 5 bis 30 Minuten	nein	nein
4	Entfernen des Eindringmittels durch Aufsprühen eines Reinigers oder Abwischen mit einem Lappen	nein	ja
5	Prüfoberfläche abtrocknen lassen	nein	nein
6	Aufbringen des Entwicklers (weiß) zum Sichtbarmachen der Fehlstellen	nein	nein
7	Einwirkzeit ca. 5 bis 30 Minuten	nein	nein
8	Sichtkontrolle der Prüfstellen	nein	nein
9	Dokumentation der Prüfergebnisse	nein	nein

### 13.2.3 Quantifizierung der Exposition

Messergebnisse zu Luftkonzentrationen von Azofarbstoffen an Arbeitsplätzen mit Rissprüfungen sind nicht verfügbar.

Aussagen darüber, welche Mengen an aromatischen Aminen nach dermalen oder inhalativer Exposition gegenüber Azofarbstoffen aufgenommen oder im Körper durch reduktive Spaltung gebildet werden, sind nach derzeitigem wissenschaftlichen Kenntnisstand nicht möglich.

### 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 [6] 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.) 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) war gering, da zumeist keine leuchtenden Farben benötigt wurden.

Aromatische Amine wurden als Additive in Lacken aufgrund ihrer schlechten UV-Beständigkeit nicht eingesetzt.

Es sind Spachtelmassen auf dem Markt, die bis zu 1 % das aromatische Amin N,N-Bis-(2-hydroxypropyl)-p-toluidin (CAS-Nr. 38668-48-3) enthalten, das nicht als

krebserzeugend eingestuft ist. Diese Spachtelmassen kommen u. a. unter Fahrzeug- und Industrielacken zum Einsatz.

N,N-Bis-(2-hydroxypropyl)-p-toluidin kann möglicherweise nach Aufnahme in den Körper zu p-Toluidin (GHS-Einstufung K2, H351) verstoffwechselt werden. p-Toluidin ist jedoch kein krebserzeugendes aromatisches Amin im Sinne der BK 1301.

In der Lackindustrie spielen lediglich die nicht löslichen Azopigmente eine Rolle, zu denen auch die Azometallkomplex-Pigmente gehören.

Bei der thermischen Entschichtung von Metalloberflächen mit Beschichtungen, die Azofarbstoffe oder Azopigmente enthalten, werden keine aromatischen Amine freigesetzt (siehe auch Abschnitt 11.4.5).

### 13.4.1 Azopigmente in Tönpasten

In Flüssiglacken, z. B. für die Reparaturlackierung von Kfz und Lkw, werden in Spezialanwendungen zur exakten Farbtoneinstellung des Automobilreparaturlackes (nuancieren) Tönpasten eingesetzt. Seit Anfang der 1970er-Jahre sind Tönpasten auf der Basis von Azopigmenten 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 Farbmittel) 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 und orange.

Azopigmente einschließlich Azometallkomplex-Pigmente können aufgrund ihrer Unlöslichkeit nicht über die Haut resorbiert werden. Außerdem können sie weder auf der Haut zu resorbierbaren freien aromatischen Aminen abgebaut noch im Körper verstoffwechselt werden [7] (siehe Kapitel 3). Azopigmente sind somit nicht bioverfügbar und spalten keine krebserzeugenden aromatischen Amine ab.

### 13.4.2 Zweikomponenten-Polyurethan-Lacke (2K-PUR)

Während in der Vergangenheit vor allem Nitrolacke und Alkydharze für die Lackierung verwendet wurden, gewannen seit den 1970er-Jahren zunehmend auch PUR-Lacke an Bedeutung, da diese eine höhere Beständigkeit aufwiesen.

1965 erfolgte erstmals der Einsatz lichtechter 2K-PUR-Lacke für die Außenlackierung von Flugzeugen und Schienenfahrzeugen, ab Anfang der 1970er-Jahre standen sie auch für die Autoreparatur- und Großfahrzeuglackierung zur Verfügung [8]. Gleichzeitig wurden 2K-PUR-Grundierfüller entwickelt, die den Auftrag von Korrosionsschutzfarbe überflüssig machen. In der Automobilserienlackierung werden seit 1985 (zuerst bei Mercedes-Benz) Polyurethanalacke verwendet.

In der Kfz-Lackierung wird als Härterkomponente für PUR-Lacke üblicherweise das aliphatische Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HDI, CAS-Nr. 822-06-0), eingesetzt, das keine aromatischen Amine abspalten kann.

PUR-Lacke auf der Basis von aromatischen Isocyanaten wie Toluylendiisocyanat (TDI, verschiedene Isomere, meist 2,4-TDI, CAS-Nr. 584-84-9 und 2,6-TDI, CAS-Nr. 91-08-7) sind aufgrund ihrer starken Vergilbungsneigung in der Fahrzeuglackierung nicht von Bedeutung. Sie finden vor allem als Haftgrundierungen, in der Möbellackierung oder bei der Holzversiegelung/-lackierung Verwendung [8; 9].

Die theoretisch mögliche Hydrolyse von TDI führt zu den korrespondierenden Toluylendiaminen (Synonym: Diaminotoluole), jedoch in keinem Fall zu dem krebserzeugenden o-Toluidin (1B, relevant im Sinne der BK 1301).

Beispielsweise würde das gebräuchliche 2,4-TDI zu 2,4-Toluylendiamin (2,4-TDA, Synonym Toluol-2,4-diamin, CAS-Nr. 95-80-7, Einstufung K1B, kein humankanzerogenes aromatisches Amin im Sinne der BK 1301) umgesetzt werden. Allerdings konnten bei Hydrolyseversuchen mit 2,4-TDI und 4,4'-Methyldiphenyldiisocyanat (MDI, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, CAS-Nr. 101-68-8) lediglich Harnstoffderivate, jedoch keine freien aromatischen Amine (2,4-TDA oder 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-MDA, CAS-Nr. 101-77-9, K1B) nachgewiesen werden [10]. Offenbar reagieren bei der Hydrolyse entstandene Aminfunktionen mit verbliebenen Isocyanatfunktionen direkt zu (Poly)Harnstoffen ab. Darüber hinaus liegen die aromatischen Isocyanate in Anwendungssystemen in der Regel polymer (mehrkernig) vor, sodass keine Freisetzung der monomeren Amine (TDA, MDA) erfolgt.

Somit führt die Verarbeitung von Lacken bzw. Härtern, die aromatische Isocyanate enthalten, nicht zu einer

Einwirkung von krebserzeugenden aromatischen Aminen im Sinne der BK 1301.

Auch bei der thermischen Bearbeitung (Schweißen, Brennen, Trennen) von mit PUR-Systemen beschichteten Metalloberflächen ist nicht von einer Exposition gegenüber krebserzeugenden aromatischen Aminen auszugehen (Abschnitt 13.3).

### 13.4.3 Teerbeschichtungen

Die Verarbeitung teerhaltiger Beschichtungsstoffe (mitunter auch als Teerfarben bezeichnet) erfolgte vor allem im Stahlwasserbau (Abschnitt 11.2) und teilweise bei der Verwendung von Inertol-Produkten (Abschnitt 11.13).

Bei Unterbodenschutz handelt es sich nicht um Teerbeschichtungen. In der Regel wurden Produkte auf der Basis von Bitumen (kein Carbobitumen), Wachs oder Kunststoffen verwendet. Bitumen enthält keine krebserzeugenden aromatischen Amine (Abschnitt 9.3.).

In der ehemaligen DDR kamen als Unterbodenschutz meist Ubotex (enthielt Fettpech, Rückstände aus der Destillation von Fettsäuren, kein kohlestämmiges Pech) oder Elaskon (Mischung aus Wachs, Propanharz und Paraffin oder Nadelbaumharz, nicht teerhaltig) zum Einsatz [11; 12]. Auch diese Produkte enthielten keine krebserzeugenden aromatischen Amine.

### 13.4.4 Zweikomponenten-Epoxidharz-Beschichtungen (2K-EP)

Im Korrosionsschutz, im Säureschutzbau und im Modellbau in Gießereibetrieben wurden gelegentlich für spezielle technische Anwendungen Epoxidharz-Lacke als Deckbeschichtung verwendet, deren Härter 4,4'-Diaminodiphenylmethan (MDA, CAS-Nr. 101-77-9, GHS-Einstufung K1B) enthielt (siehe Abschnitte 11.2, 11.10, 13.4.1 und 19). 4,4'-MDA wird beim Aushärten des Harzes zu wasserunlöslichen Verbindungen umgesetzt und liegt somit als solches nicht mehr vor. Deshalb erfolgt auch beim Entfernen von Altbeschichtungen (meist durch Abstrahlen oder von Hand mittels Stahlbürste) aus 2K-Epoxidharz-Lacken keine Exposition gegenüber krebserzeugenden aromatischen Aminen.

## 13.5 Aromatische Amine und Azofarbstoffe in Mineralölprodukten

### 13.5.1 Azofarbstoffe in Mineralölprodukten

Mineralöl unterliegt in Deutschland der Mineralölsteuer. Ausnahmen regelt das Mineralölsteuergesetz bzw. seit 2006 das Energiesteuergesetz [13]. Zur Vermeidung von Missbrauch und Steuerhinterziehung werden

steuerbegünstigte Mineralöle (insbesondere Heizöl EL, EL = extra leichtflüssig) mit einem Farbstoffgemisch versetzt.

Das Mineralölsteuergesetz 1964 schrieb ab seiner Aktualisierung von 1975 (BGBl. I (1975) Nr. 31) zur Markierung steuerbegünstigter Mineralöle den pulverförmigen Azofarbstoff Solvent Red 19 (CAS-Nr. 6368-72-5, Ceresrot 7B, Sudanrot 7B) vor, der unter reduktiven Bedingungen 4-Aminoazobenzol (Anilingelb, krebserzeugend K1B) abspalten kann, das weiter in die aromatischen Amine Anilin (GHS-Einstufung K2) und p-Phenylendiamin (nicht als krebserzeugend eingestuft) gespalten werden kann. Es gibt keine Hinweise auf eine Einfärbung von steuerbegünstigten Mineralölen vor 1975.

Ab 1977 benannte das Mineralölsteuergesetz (BGBl. I (1977) Nr. 73) für jeweils 1 000 kg Mineralöl folgende Farbstoffe/ Farbstoffgemische:

- (1) 5,0 g N-Ethyl-1-(4-phenylazophenylazo)-naphthyl-2-amin (Solvent Red 19, CAS-Nr. 6368-72-5) oder
- (2) 6,5 g N-Ethylhexyl-1-(tolylazotolylazo)-naphthyl-2-amin (CAS-Nr. 56358-09-9) oder
- (3) 7,4 g N-Tridecyl-1-(tolylazotolylazo)-naphthyl-2-amin (CAS-Nr. 57712-94-4) 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 (CAS-Nr. 34432-92-3, Solvent Yellow 124)

Die Azofarbstoffe (2) und (3) können o-Toluidin abspalten. o-Toluidin ist als krebserzeugend Kategorie 1B eingestuft und gilt laut der wissenschaftlichen Stellungnahme des ärztlichen Sachverständigen Beirats (ÄSVB) von 2010 als humankanzerogen im Sinne der BK 1301 [14]. Beide Farbstoffe werden häufig als „Solvent Red 19 ähnlich“ bezeichnet und als Gemisch verwendet (Handelsname auch Sudanrot M 462, Abschnitt 10.7.4).

#### 13.5.1.1 Heizöl

Heizöl EL wurde und wird eingefärbt, um die missbräuchliche Verwendung als Dieselmotortreibstoff zu verhindern [15]. Die Einfärbung erfolgt in der Raffinerie beim fertigen Produkt durch Zugabe einer Farbstofflösung im Injektionsverfahren über spezielle Dosiereinrichtungen.

Seit 2002 hat die EU einheitlich auf die Kennzeichnung mit dem Euromarker/Gelbmarker Solvent Yellow 124 (N-Ethyl-N-[2-(1-isobutoxyethoxy)ethyl]-p-(phenylazo)-anilin; CAS-Nr. 34432-92-3, Sudan 455) umgestellt, da dessen analytischer Nachweis wesentlich weniger aufwendig durchzuführen ist (2001/574/EG). Da Solvent Yellow 124 selbst nur schwach färbt, werden ergänzend

zur optischen Kennzeichnung weiterhin die o. g. roten Azofarbstoffe zugesetzt [15]. In der Regel wird die Azofarbstoffmischung Sudanrot M 462 verwendet, laut Auskunft von Aral werden 4,1 bis 4,9 mg/l (ca. 0,0005 %) eines roten Azofarbstoffes zugegeben [16].

Die TRGS 614 verweist darauf, dass aus benachbarten EU-Staaten importierte Heizöle nach den dortigen Vorschriften mit den Azofarbstoffen Solvent Red 24 (Sudan IV; CAS-Nr. 85-83-6), Solvent Red 164 (CAS-Nr. 92257-31-3) oder Solvent Red 215 (CAS-Nr. 85203-90-3) eingefärbt sind. Als mögliches Spaltprodukt kann jeweils o-Toluidin auftreten (siehe hierzu auch Abschnitt 10.7.4).

Schweres Heizöl (Heizöl S oder ES) bzw. Schweröl (Heavy Fuel Oil, HFO), das z. B. als Schiffstreibstoff (Marine Fuel Oil, MFO) verwendet wird, ist nicht eingefärbt.

### 13.5.1.2 Einfärbung von Dieselmotorkraftstoffen

Dieselmotorkraftstoff wurde/wird in einigen Ländern (beispielsweise in Finnland, Frankreich, Griechenland, den Niederlanden, Norwegen, Portugal und Spanien) aus unterschiedlichen Gründen farblich markiert (Schwefelgehalt, Steuerbegünstigungen u. a.). In Deutschland hat man vom Einfärben der Dieselmotorkraftstoffe Abstand genommen [16; 17], sodass darin keine Azofarbstoffe enthalten waren bzw. sind.

Ausnahmen sind steuerlich begünstigtes Marine-Gasöl (MGO, gleiche Zusammensetzung wie leichtes Heizöl), wenn es in der gewerblichen Binnenschifffahrt verwendet wird [18] und seit dem 1. April 2008 auch Seehafen-Dieselmotorkraftstoff [13]. Zur Kennzeichnung kommen die gleichen Farbstoffe wie bei Heizöl zum Einsatz [15].

Auch Agrardiesel ist steuerlich begünstigt, allerdings nicht eingefärbt. Betriebe der Land- und Forstwirtschaft erhalten nach dem Agrardiesengesetz (BGBl. I (2000) Nr. 61) auf Antrag für den nachgewiesenen Verbrauch von Dieselmotorkraftstoff eine teilweise Rückvergütung der Mineralölsteuer (vorher Gasölverwendungsgesetz – Landwirtschaft, BGBl. I (1967) Nr. 75). Frühere Beschäftigte berichten, dass landwirtschaftliche Maschinen in der Bundesrepublik in der Vergangenheit teilweise auch mit rotem Diesel (vermutlich Heizöl) betankt wurden.

### 13.5.1.3 Einfärbung von Ottomotorkraftstoffen/Benzinen/Vergasermotorkraftstoff

In der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts wurden Ottomotorkraftstoffe teilweise markentypisch eingefärbt.

In der Zeit von 1958 bis 1982 verwendete ARAL für seine Ottomotorkraftstoffe einen speziell entwickelten flüssigen Blaufarbstoff. Dieser enthielt nach Angaben von ARAL und BASF [19] 43,8 % C.I. Solvent Blue 35

(Anthrachinonfarbstoff) und 2,0 % C.I. Solvent Red 19 (Disazofarbstoff) in einem Lösungsmittelgemisch. Das Farbstoffgemisch wurde von ARAL den Kraftstoffen in einer Konzentration von 6 ppm zugesetzt. Dies entspricht einem Gehalt an Solvent Red 19 von ca. 0,1 ppm (0,00001 %). Ab 1983 wurde auf die Blaufärbung verzichtet [16; 19].

Einer Auskunft der Shell Deutschland Oil GmbH zufolge werden Shell-Kraftstoffe seit 1978 nicht mehr eingefärbt [20]. Zuvor hatten sie eine gelborange Farbe, wobei auch der Rotfarbstoff Solvent Red 19 eingesetzt wurde [20], der zu 4-Aminoazobenzol und weiter zu Anilin und p-Phenyldiamin aufgespalten werden kann (Abschnitt 13.5.1).

Auch andere Mineralölhersteller haben ihre Ottomotorkraftstoffe eingefärbt (Esso rot, BP grün) [21]. Informationen darüber, welche Farbstoffe dabei Verwendung fanden, liegen nicht vor, ebenso wenig wie über den tatsächlichen Farbstoffgehalt. Wegen ihrer hohen Färbekraft sind Azofarbstoffe nur in geringen Mengen Kraftstoffen zugesetzt worden. Falls Einfärbungen vorlagen, ist von Gehalten unter 1 bzw. 0,1 ppm (0,0001 bzw. 0,00001 %) an Azofarbstoff auszugehen [19; 22].

In der DDR waren Vergasermotorkraftstoffe (VK) der Spezifikationen VK 79 (bis Anfang der 1980er-Jahre), VK 88 und VK 94 im Handel [23]. Der weit überwiegende Fahrzeuganteil wie Trabant und Wartburg mit Zweitaktmotoren benötigte ein Öl-Benzin-Gemisch aus den Benzinqualitäten VK 79 oder VK 88. VK 94 wurde nur für Import-Fahrzeuge (z. B. LADA, Polski FIAT, Shiguli, stärkere Moskwitsch und SKODA) benötigt.

Auch DDR-Vergasermotorkraftstoffen wurden Farbstoffe zugegeben (VK 79 gelb, VK 88 blau, VK 94 rot) [24]. Welche Farbstoffe zum Einsatz kamen, war nicht mehr ermittelbar. Auch zu Farbstoffkonzentrationen liegen keine Informationen vor. VK 94 hatte eine nur leicht rötliche Farbe, sodass ein roter Farbstoff vermutlich in sehr geringen Mengen enthalten war.

### 13.5.1.4 Antiklopfmittel in Ottomotorkraftstoffen

Zur Verbesserung der Klopfestigkeit wurden Ottomotorkraftstoffe seit Ende der 1930er-Jahre, verstärkt ab den 1950er-Jahren, bleihaltige Antiklopfmittel wie Bleitetramethyl (TML) und Bleitetraethyl (TEL; als Lösung unter dem Namen „Ethylfluid“) in einer Konzentration von ca. 1 ml/l Kraftstoff zugefügt [19; 23; 25]. Zur Kenntlichmachung der hochgiftigen Bleialkyle enthielten diese 0,1 % eines Rotfarbstoffes [19; 26]. Das entspricht etwa einem Gehalt von 1 ppm (0,0001 %) Farbstoff im Kraftstoff.

Nach Angaben von ARAL und Octel wurde als Farbstoff zur Kennzeichnung der Bleifluids in der Regel Sudan Rot 462 (Gemisch, Solvent Red 19 ähnlich, o-Toluidin-Abspaltung) verwendet oder ein Sudanrot, das im Wesentlichen

aus Methylderivaten des Azobenzol-4-azo-2-naphthols bestand [19]. Dabei handelt es sich um Solvent Red 24 (Sudan IV; CAS-Nr. 85-83-6) und Sudanrot B (CAS-Nr. 3176-79-2), die wiederum 1-Amino-2-naphthol und m-Toluidin (nicht krebserzeugend) oder o-Toluidin (GHS-Einstufung: K1B) abspalten können.

Ab 1984 wurde in Westdeutschland zunehmend bleifreies Normalbenzin (91 Oktan) eingeführt. Ab 1985 wurden Super bleifrei (95 Oktan) und ab 1993 Super bleifrei (98 Oktan) 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 als Kraftstoff verkauft werden [23; 25].

### 13.5.1.5 Einfärbung von AvGas

AvGas, Kurzform von Aviation Gasoline, ist der Fachausdruck für Flugbenzin, das nur von Flugzeugen mit Ottomotor verwendet wird. Diese Benzine haben einen sehr geringen Marktanteil und werden nicht in Deutschland hergestellt, aber importiert. Verschiedene Qualitätsstufen (Oktananzahl, Bleigehalt) sind durch unterschiedliche Farben gekennzeichnet [27; 28].

Laut amerikanischem Standard (ASTM international) dürfen ausschließlich ein blauer Anthrachinon-Farbstoff oder die Azofarbstoffe Solvent Yellow 56 (C.I. 11021, gelb, Abspaltung von Anilin, K2), Solvent Yellow 14 (C.I. 12055, orange, Sudan I, Abspaltung von Anilin, Kategorie 2) oder als Rotfarbstoff Methylderivate von Azobenzol-4-azo-2-naphthol enthalten sein [28]. Diese Methylderivate sind Solvent Red 24 (Abspaltung von o-Toluidin, K1B) und Sudanrot B (Abspaltung von m-Toluidin, nicht krebserzeugend) (siehe auch Abschnitt 13.5.1.4.). Rote Farbstoffe sind im Flugbenzin mit niedrigeren Oktanzahlen (80 bis 91) enthalten. Heute kommt überwiegend das blau eingefärbte AvGas 100 LL zum Einsatz [28; 29].

Turbinengetriebene Flugzeuge benötigen Kerosin (z. B. Jet A-1), das nicht eingefärbt ist.

### 13.5.1.6 Einfärbung von Schmierstoffen

Schmierstoffe wurden und werden gelegentlich eingefärbt, um z. B. bereits geschmierte Stellen sichtbar zu machen, zur Kennzeichnung von halogenierten Schmierstoffen oder auch für die hydraulische Dichtheitsprüfung.

Farbstoffe sind im Fall von Leckagen nur schwer zu entfernen; dies ist vermutlich ein Grund für den geringen Anteil eingefärbter Schmierstoffe. Die eingesetzten Mengen sind sehr gering, im Bereich unter 0,05 %.

Typische rote Azofarbstoffe zum Einfärben von Schmierstoffen sind neben den unter den Abschnitten 13.5.1 und 13.5.1.1 genannten Farbstoffen Solvent Red 1 (Sudanrot G, Fettrot, CAS-Nr. 1229-55-6, Abspaltung von 2-Methoxyanilin, K1B) oder Solvent Red 23 (Sudan III, CAS-Nr. 85-86-9, Abspaltung von Aminoazobenzol, K1B; Anilin, K2 und p-Phenylendiamin, nicht eingestuft).

In der DDR wurden laut Chemikalien-Nachweiskatalog von 1987 [30] nur zwei Sudanrot-Farbstoffe hergestellt. Dabei handelte es sich um Sudanrot G (Solvent Red 1, Abspaltung von 2-Methoxyanilin) und Sudanrot R (Solvent Red 17, CAS-Nr. 6410-20-4, Abspaltung von p-Kresidin K1B). Auch laut einer Veröffentlichung der Bundesanstalt für Arbeitsschutz wurde in der DDR vor 1970 und in den 1970er Jahren lediglich Sudanbraun (Sudan Braun 3B, Solvent Red 2, CAS-Nr. 5098-94-2) hergestellt, das o-Toluidin abspalten kann [31].

Farbstoffe kommen bei Schmierölen in erster Linie bei ATF-Ölen (Automatikgetriebeölen) zum Einsatz, die im Kfz-Bereich Anwendung finden. So wurden z. B. bei Shell Sudan®Rot 500 NF flüssig (Solvent Red, CAS-Nr. 56358-10-2) und Sudan Blau 673 flüssig (Solvent Blue 79, Anthrachinonfarbstoff) verwendet [32], die keine krebserzeugenden aromatischen Amine abspalten. Laut Angaben von Ford enthielten ATF-Öle in der Vergangenheit ca. 0,05 % Solvent Red 24 (Sudan IV, CAS-Nr. 85-83-6, Abspaltung von o-Toluidin, K1B) oder Solvent Orange 7 (Sudan II, CAS-Nr. 3118-97-6, nicht krebserzeugend) [33].

Häufig sind Öle für 2-Takt-Motoren rot (teilweise auch blau) eingefärbt. Laut aktuellen Recherchen fanden sich zumindest bei den in Deutschland vertriebenen Produkten keine Hinweise auf den Einsatz von Azofarbstoffen, die krebserzeugende aromatische Amine abspalten können. Informationen zu Produkten in der Vergangenheit liegen derzeit nicht vor.

In der Metallbearbeitung ist die Verwendung von rot eingefärbten Stanzölen bekannt. Dabei handelte es sich um chlorparaffinhaltige Öle. Laut Herstellerangaben wurde ein Sudanrot-Farbstoff bis Ende der 1990er-Jahre (Konzentration 0,001 bis 0,005 Gew.-% [34]) und auch noch darüber hinaus (Konzentrationen im ppm-Bereich [35]) verwendet.

In der DDR gab es laut Rezepturkartei sudanrothaltige Poliermittel (0,01 bis 0,05 %) [11]. Ein als Vorschleifpaste bezeichnetes Produkt (Poliermittel R 00) enthielt zusätzlich 0,03 % Sudanbraun, das o-Toluidin abspalten kann [31].

Dagegen besteht das bereits im 19. Jahrhundert beschriebenen „Polierrot“ aus Eisenoxid.

Die in der Zerspanung eingesetzten wassermischbaren und nicht wassermischbaren Kühlschmierstoffe (Schneidöle) waren nicht eingefärbt (DDR und BRD).

### **Einfärbung von Schmierfetten**

Bei einer Untersuchung von 18 älteren Schmierfettproben durch das IFA [36] waren nur drei Fette erkennbar rot eingefärbt. Bei zwei roten Fetten wurden nach Azospaltung in geringen Mengen (zweistelliger ppm-Bereich) die krebserzeugenden Amine o-Toluidin (1B) und 2-Methoxyanilin (1B) nachgewiesen.

Angaben zu den eingesetzten Farbstoffen oder deren Konzentrationen in Schmierfetten finden sich in der Fachliteratur nicht.

Häufig wird von Rotfärbungen im Zusammenhang mit Staufferfetten (auch Staucherfett) berichtet. Staufferfett ist ein Synonym für Maschinenfette/Mehrzweckfette [26; 37; 38]. Es wird zur Schmierung langsam laufender Maschinenteile, von gering belasteten Gleitlagern oder -flächen, Kurbellagern, Rollen, Hydraulikteilen, Achslagern im Temperaturbereich von -20 bis +70 °C und speziell dort, wo eine wasserfeste Schmierung benötigt wird, eingesetzt. Ursprünglich wurde es von der amerikanischen Firma Stauffer Chemicals Comp. hergestellt. Die Verwendung des Begriffes „Staufferfett“ in Deutschland könnte auch von den Schmierbüchsen stammen, in denen das Fett zur Verlustschmierung eingebracht und durch Drehung des Gewindes an die Schmierstelle gepresst wurde. Rezepturen von Staufferfett sind nicht bekannt. Auch darüber, welche Farbstoffe Verwendung fanden, liegen keine eindeutigen Erkenntnisse vor.

In der DDR wurde vor allem in den 1960er-Jahren „Maschinenfett rot“ (Bezeichnung MR2, MR3) hergestellt, das u. a. auch für das Abschmieren von Landmaschinen empfohlen wurde [38 bis 40]. Welcher Farbstoff zum Einsatz kam, ist nicht bekannt. Auch dieses Fett wurde in der Praxis oft als Staufferfett bezeichnet. Ab Mitte der 1970er-Jahre wurde es unter der Bezeichnung „SAA“ geführt [41]. Zu einer Einfärbung liegen keine Kenntnisse vor.

Bei der Untersuchung der Fettproben am IFA [36] enthielt keines der DDR-Fette einen roten Azofarbstoff. Es ist anzunehmen, dass rote DDR-Fette mit einem der beiden in der DDR hergestellten Sudanrot-Farbstoffe eingefärbt waren, die keine humankanzerogenen aromatischen Amine im Sinne der BK 1301 abspalten können (siehe Tabelle 10.1) [30; 31].

Batterie- bzw. Polfette werden zur Sichtkontrolle blau eingefärbt. Nach derzeitigen Erkenntnissen gibt es keine Hinweise, dass dafür Farbstoffe verwendet wurden, die krebserzeugende aromatische Amine abspalten können.

### **13.5.1.7 Umgang mit azofarbstoffhaltigen Mineralölprodukten (Zusammenfassung)**

Bei den genannten Mineralölprodukten (mit Ausnahme von Heizöl/Seehafendiesel) ist meist nicht bekannt, welche Farbstoffe zum Einfärben verwendet wurden. Die Versicherten hatten in der Regel Umgang mit vielen verschiedenen Produkten von unterschiedlichen Herstellern.

Häufig kamen Solvent-Red-Farbstoffe in sehr niedrigen Konzentrationen (0,1 bis 1 ppm bzw. 0,00001 bis 0,0001 %) zum Einsatz, die je nach chemischer Struktur 4-Aminoazobenzol (Kategorie K1B), Anilin (Kategorie K2), p-Phenylendiamin, 2-Methoxyanilin (Kategorie K1B), o-Aminoazotoluol (Kategorie K1B), o-Toluidin (Kategorie K1B) oder auch m-Toluidin abspalten können. Davon gilt derzeit nur o-Toluidin als humankanzerogenes aromatisches Amin im Sinne der BK 1301. Wegen der äußerst geringen Farbstoffkonzentrationen, erfahrungsgemäß nur kurzen Expositionszeiten und einer möglichen o-Toluidin-Abspaltung nur bei einem Teil der eingesetzten Farbstoffe ist die (in der Regel ausschließlich dermale) o-Toluidin-Exposition in diesem Bereich eher als gering einzuschätzen und in der Regel nicht quantifizierbar. Die weiteren krebserzeugenden Amine, die von den jeweils eingesetzten Azofarbstoffen abgespalten werden können, sind zu benennen.

## **13.5.2 Aromatische Amine in Mineralölprodukten und synthetischen Schmierstoffen**

### **13.5.2.1 Schmierfette**

Schmierfette sind pastöse Schmierstoffe, die aus Schmieröl, Eindicker (häufig Seifen) und verschiedenen Additiven bestehen, welche die Eigenschaften wie Temperaturbeständigkeit, Wasserfestigkeit, Haftung oder Haltbarkeit und damit auch den Verwendungszweck der Fette beeinflussen.

Um Alterungsprozesse (chemische Veränderung durch Oxidation) zu verhindern oder zu verlangsamen, setzt man den Schmierstoffen Antioxidantien und Metalldesaktivatoren zu.

Als Metalldesaktivatoren haben sich Chelatbildner wie N,N'-Disalicyliden-1,2-propylendiamin ( $\alpha,\alpha'$ -Propylendinitrildi-o-kresol, nicht krebserzeugend) bewährt.

Bei den Antioxidantien handelt es sich klassisch um 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. Octylphenyl-1-naphthylamin (Octyl-PANA) oder Dioctyldiphenylamin, bewährt. Als weiterer handelsüblicher, sehr wirksamer Hochtemperaturinhibitor für Schmierstoffe wird in der Literatur N,N'-Di-2-butyl-4,4'-diaminodiphenylmethan genannt [42]. Die vorstehend aufgezählten aromatischen Amine sind nicht als krebserzeugend eingestuft.

Bis in die 1980er-Jahre wurden aber auch die aromatischen Amine N-Phenyl-2-naphthylamin (P2NA, Kategorie K2, nicht krebserzeugend im Sinne der BK 1301) und N-Phenyl-1-naphthylamin (P1NA, nicht krebserzeugend, keine Spaltung in krebserzeugende Amine) teilweise für solche Zwecke eingesetzt. Ab 1990 ist keine Herstellung von Fetten, denen P2NA zugesetzt wurde, bekannt. Ggf. vorhandene Lagermengen wurden in Einzelfällen später noch aufgebraucht.

P2NA war produktionsbedingt in geringen Mengen mit dem humankanzerogenen aromatischen Amin 2-Naphthylamin (2NA, Kategorie K1A) verunreinigt (siehe auch Abschnitt 8.2). Außerdem ist P2NA in geringem Maße hautgängig [43; 44] und wird bei Stoffwechselprozessen im Körper zu 0,5 bis 1,0 % zu 2NA dephenyliert [45].

Aus den obigen Ausführungen ist zu erkennen, dass eine Vielfalt von Zusatzstoffen, je nach Anwendungsgebiet, Schmierfetten zugesetzt sein kann. Entsprechend alten DIN-Normen wurden Wälzlagerfette, Heißlagerfette, Getriebefette und Maschinenfette (Synonym oft auch Staufferfett, Abschnitt 13.5.1.6) sowie Hochtemperaturfette und Spezialfette (wie z. B. Instrumentenfett) unterschieden [37].

Die Zusammenstellung in Tabelle 13.5 bezieht die analytischen Untersuchungen von Fetten aus der BRD und DDR sowie die teilweise noch vorhandenen Rezepturunterlagen von Fetten aus DDR-Produktion und weitere Anwendungs- und Literaturhinweise mit ein. Sie wurden dahingehend umfassend ausgewertet, in welchen Bereichen P2NA generell oder in speziellen Fällen vorkommt bzw. sicher ausgeschlossen werden kann.

Damit ist beim Umgang mit den klassischen, nicht eingefärbten Wälzlager- bzw. Mehrbereichsfetten (Anwendung in Handwerk, Landwirtschaft und Industrie) in der DDR sowohl vor als auch nach 1978 generell von einer Exposition gegenüber P2NA auszugehen. Die Konzentrationen lagen im Bereich von 0,1 bis 0,5 % P2NA [11; 12; 36]. Nach 1990 ist die Verwendung P2NA-haltiger Schmierfette nicht mehr anzunehmen.

Einwirkungen durch krebserzeugende aromatische Amine bei Tätigkeiten mit Schmierfetten in den alten Bundesländern sind nicht wahrscheinlich zu machen, es sei denn, es wurden nachweislich P2NA-haltige Fette verwendet. Bislang einzige bekannte Ausnahme sind

Hochtemperaturfette bei Turbinen/Kraftwerken bis in die 1970er-Jahre [46].

Tabelle 13.5:  
Erkenntnisse zum Vorkommen von P2NA in Schmierfetten

Schmierfett	BRD	DDR (bis 1990)
Maschinenfett/ Staufferfett „rot“	nein	nein (1950er-/1960er-Jahre: MF rot, MR2, MR3)
Wälzlagerfett/ Mehrbereichsfett	nein	ja (nur Fette der SW-Reihe)
Hochtemperaturfett	nein Ausnahme: 1950er- bis 1970er-Jahre im Kraftwerksbereich → ja	nein (Fette der ST-Reihe, vollsynthetisch) Ausnahme: HTF 160 = SWE 332 → ja
Getriebefette	nein	nein
Sonstige Spezialfette: – Instrumentenfette – Polfette	nein	nein

### Schlossertätigkeiten

Relevante Berufsgruppen, in denen die Beschäftigten regelmäßig Tätigkeiten mit Schmierfetten ausführen, sind vor allem Kfz-Mechaniker, Landmaschinenmechaniker, Nutzfahrzeugmechaniker und Maschinenschlosser/Instandhalter. Sowohl gezielte Befragungen zum Umfang der Schmierfettexposition [47] als auch Erfahrungen aus zahlreichen BK-Ermittlungen haben ergeben, dass

- in der Regel keine Differenzierung zwischen Fettsorten möglich ist,
- die exponierten Hautflächen meist nur zwei Finger oder eine Handinnenfläche sind,
- viele kurze (wenige Minuten) Expositionszeiten verteilt über die Schichtlänge vorliegen,
- die Hautreinigung in der Regel unmittelbar nach Ende der Schmierarbeiten mittels Lappen erfolgte, vor den Pausen mit Seife (Kfz-Schlosser: häufige Hände- und Hautreinigung mit Seife, um Kundenfahrzeuge nicht zu verschmutzen).

Für den Umfang der Tätigkeiten mit Schmierfettkontakt sind erfahrungsgemäß je nach Berufsgruppe 5 bis maximal 20 % der Arbeitszeit anzunehmen.

In einigen Betrieben gab es auch Schlosser mit dem Tätigkeitsschwerpunkt Abschmierarbeiten. Hier konnte sich die Schmierfettexposition bis auf 50 % der Arbeitszeit belaufen, in Einzelfällen (z. B. Schmierer im Braunkohleletagebau der DDR) auch mehr.

Literaturrecherchen haben ergeben, dass in der DDR zum Abschmieren von Pkw und Nutzfahrzeugen bereits in den 1960er- und 1970er-Jahren Wälzlagerfette verwendet wurden [48], die später zur SW-Reihe gehörten [41]. In der Landwirtschaft kam bis Anfang der 1960er-Jahre meist rotes Abschmierfett (Stauferfett, Maschinenfett rot, MR2, MR3, spätere SAA-Fette) zum Einsatz, das nicht P2NA-haltig war. Ab Mitte der 1960er-Jahre wurden auch für landwirtschaftliche Maschinen zunehmend die höherwertigen Wälzlagerfette empfohlen [40].

### ***Dermale Penetration von P2NA aus Schmierfetten***

Neuere Forschungsergebnisse aus In-vitro-Experimenten (Franz-Kammer) zweier Arbeitsgruppen belegen, dass sowohl 2NA (Verunreinigung) als auch P2NA aus dem Schmierfett in und durch Humanhaut penetrieren, allerdings in deutlich geringeren Mengen als bei direktem Hautkontakt z. B. aus einem Lösemittel [44; 49].

2NA penetriert durch die Haut, ohne dass relevante Mengen 2NA in der Haut gespeichert werden. Bei P2NA erfolgt die Aufnahme dagegen verzögert. Es wird ein Depot in der Haut gebildet, aus dem P2NA erst nach und nach in den Körper abgegeben wird. Unter Berücksichtigung der in den Experimenten angesetzten Konzentrationen kommen beide Arbeitsgruppen zu quantitativ vergleichbaren Ergebnissen [44; 49]. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die absolut penetrierte Menge neben der einwirkenden P2NA-Konzentration im Schmierfett insbesondere auch von der Dauer der Einwirkung sowie von der betroffenen Hautfläche abhängt.

Bei der Ermittlung ist daher insbesondere auf die Beschreibung aller ausgeführten Tätigkeiten (auch die ohne Schmierfettkontakt), die Verwendung von technischen Hilfsmitteln wie z. B. Fettpressen etc. und die Angabe der realen Hautkontaktzeiten und Beschreibung der betroffenen Hautareale (Handfläche, Fingerkuppe etc.) zu achten. Weiterhin sind wichtige zu erhebende Hinweise die Art und Häufigkeit der Händereinigung.

Eine Exposition gegenüber dem humankanzergen 2NA ist somit prinzipiell gegeben, wenn Hautkontakt mit einem P2NA-haltigen Schmierfett bestand.

Eine exakte quantitative Angabe, welche Mengen an 2NA nach Hautkontakt mit solchen Fetten in der Summe über die Haut aufgenommen und durch Dephenylierung des P2NA im Körper gebildet werden, ist nicht möglich.

Abschätzungen aus den obigen Forschungsergebnissen lassen unter Berücksichtigung der früheren P2NA-Gehalte und 2NA-Verunreinigungen jedoch die Schlussfolgerung zu, dass aus einem einjährigen vollschichtigen Schmierfettkontakt an einer Handfläche eine kumulative Belastung von ca. 1 mg 2NA resultiert. Die gleiche Belastung wird beispielsweise auch erreicht, wenn ein Versicherter etwa 20 Jahre lang ca. zwei Stunden/Woche (5 % Expositionsanteil) Schmierfettkontakt an einer Handfläche hatte, was der Praxis vieler Schlosser entspricht.

Dabei wird im Sinne einer Worst-case-Betrachtung davon ausgegangen, dass

- durchschnittlich etwa 0,3 % P2NA im Schmierfett enthalten waren (entspricht 3 g P2NA/kg Fett),
- P2NA immer wie in den 1960er-Jahren mit 2NA verunreinigt war (500 mg 2NA/kg P2NA, entspricht 1,5 mg 2NA/kg Fett),
- durchschnittlich 0,75 % P2NA im Körper zu 2NA dephenyliert werden [44],
- die in den oberen Hautschichten gespeicherte Menge an P2NA später nach und nach vollständig in den Körper freigesetzt wird und dort für die Verstoffwechslung zum 2NA zur Verfügung steht.

Eine inhalative Exposition gegenüber krebserzeugenden aromatischen Aminen erfolgt beim Umgang mit Schmierfetten nicht.

### ***13.5.2.2 Schmieröle***

Im Gegensatz zu Fetten ergaben vorliegende Rezepturen für Schmieröle (z. B. Motoröle, Getriebeöle, Hydrauliköle, Waffenöle) bisher keine Hinweise auf P2NA, 2NA oder andere krebserzeugende aromatische Amine als Inhaltsstoff.

Der Einsatz von P1NA als Alterungsschutzmittel erfolgte nach derzeitigen Erkenntnissen vor allem in Ölen zur Elastomerschmierung im Bereich von Turbinen und Kompressoren (BRD). P1NA ist nicht als krebserzeugend eingestuft und wird auch nicht zu 2NA verstoffwechselt.

### ***13.5.2.3 Kühlschmierstoffe***

Bei der zerspanenden Bearbeitung metallischer Werkstoffe werden wassermischbare Kühlschmierstoffe (KSS, früher auch „Bohrmilch“ genannt) oder nichtwassermischbare KSS (Schneidöle) zur Minderung der Reibung und Abführung von Wärme eingesetzt.

Die Einsatzkonzentrationen von wassermischbaren KSS liegen in der Regel zwischen 3 und 10 %. Sie enthalten

häufig aliphatische Amine (z. B. Triethanolamin), aber keine aromatischen Amine.

Für nichtwassermischbare KSS (BRD) wurden 1982 von der MAK-Kommission [50] als Antioxidantien Diphenylamin, Diphenylamin (octyliert) und P1NA (alle nicht krebserzeugend) benannt. Rezepturen oder Sicherheitsdatenblätter von P1NA-haltigen KSS liegen jedoch nach derzeitigem Erkenntnisstand nicht vor.

In DDR-Kühlschmierstoffen waren laut den nahezu vollständig vorliegenden Rezepturen weder krebserzeugende aromatische Amine noch P2NA oder P1NA enthalten [12].

#### 13.5.2.4 Kraftstoffe

Antioxidantien in Kraftstoffen verhindern die Bildung von hochmolekularen Sedimenten („gum“), wodurch die Verstopfung der Filter und Düsen unterbunden wird. Die Inhibitoren werden direkt den instabilen Raffinerieströmen zugesetzt, um frühestmögliche Schutzwirkung zu gewährleisten.

Auch hier finden sowohl phenolische als auch aminische Antioxidantien Verwendung [51; 52]. Für Dieselkraftstoffe auf Mineralölbasis werden z. B. sterisch gehinderte Phenole empfohlen [53]. Unter den Markennamen Kerobit BPD (N,N'-Di-sec.-butyl-p-phenylendiamin) und Kerobit TP 26 (2,6-Di-tert.-butylphenol) werden derartige Inhibitoren für Benzine und Flugturbinenkraftstoffe angeboten [52]. Die Konzentration der Antioxidantien beträgt üblicherweise zwischen 0,001 und 0,01 Gew.-% [54].

Krebserzeugende aromatische Amine sind in Kraftstoffen nicht enthalten, was auch durch eine Herstellerankunft von Shell bestätigt wurde [20].

### 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 Viskositätserhöhung 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 wurden Absauganlagen schon bei Beschreibungen zu Beginn der 1950er-Jahre dringend gefordert [55]. In der Bundesrepublik Deutschland wird Aluminium seit Langem nicht mehr nach dem Söderberg-Verfahren hergestellt.

#### Arbeitsmedizinische Erkenntnisse

Im Jahre 1984 verweisen *Theriault et al.* [56] auf die hohe Zahl der Blasenkreberkrankungen 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

Nach der Entwicklung eines Messverfahrens veröffentlichten *Roussel et al.* [57] 1990 erste Messergebnisse für 2-Naphthylamin aus einer Söderberganlage. Der Acht-Stunden-Mittelwert, personenbezogen gemessen für einen Verbauer („rack raiser“), variierte zwischen der Nachweisgrenze ( $<1 \text{ ng/m}^3$ ) und  $410 \text{ ng/m}^3$  (Mittelwert:  $73 \text{ ng/m}^3$ ). Ein Kontaktbolzenzieher (Nippelzieher), im Englischen „stud puller“ genannt, war gegenüber 2-Naphthylamin mit Werten zwischen  $4$  und  $64 \text{ ng/m}^3$  (Mittelwert:  $16 \text{ ng/m}^3$ ) exponiert. Weiterhin wurde bei ortsfesten Messungen im Ofenraum (potroom) im Schnitt  $14 \text{ ng/m}^3$  2-Naphthylamin, in der Kathodenfabrikation  $23 \text{ ng/m}^3$  gefunden.

Neuere Untersuchungen liegen von *Farant et al.* [58] bei einem kanadischen Aluminiumproduzenten im Bereich der Söderberganlage (waagerechte Elektrodenführung) vor (Tabelle 13.6).

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 13.6:  
2-Naphthylaminkonzentrationen in einer Söderberganlage,  
NWG = Nachweisgrenze

Messstelle	2-Naphthylamin in ng/m <sup>3</sup>
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

## Literatur

- [1] *Iden, F.; Pohlmann, U.; Wojtas, H.-J.; Winkelmann, F.*: Verbesserung der Form- und Festigkeitseigenschaften bei unterschiedlichen Kernsandten. *Gießerei-Praxis* 6 (2004), S. 233
- [2] *Pasternak, M., Autorenkollektiv*: Fachkunde Gießereitechnik. 2. Aufl. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1984
- [3] DDR-Betriebsakten der ehemaligen Arbeitshygieneinspektion Leipzig
- [4] Persönliche Mitteilung Prof. *W. Tilch*, ehemals Technische Universität Bergakademie Freiberg, Gießereinstitut (Telefonat 2012/13)
- [5] *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
- [6] Messbericht der Maschinenbau- und Metall-Berufsgenossenschaft auf der Basis des BGIA-Analysenberichtes 2004/02326 vom 17.8.2004 (unveröffentlicht)
- [7] *Käfferlein, H. U.; Zaghow, M.; Brüning, T.*: Literaturstudie zur Hautgängigkeit von Azofarbmitteln. *BGFA-Info* (2009) Nr. 2, S. 12-15
- [8] *Meier-Westhues, U.*: Polyurethane – Lacke, Kleb- und Dichtstoffe (Technologie des Beschichtens). Vincentz Network, Hannover 2007
- [9] Produktinformation Yachtcare, Technisches Datenblatt YC G4. Hrsg.: Vosschemie, Uetersen 2017
- [10] *Mormann, W.; Vaquero, R. L.; Seel, K.*: Interactions of aromatic isocyanates with N-acetyl-L-cysteine under physiological conditions: Formation of conjugates, ureas and amines. *EXCLI J.* (2006) Nr. 5, S. 191-208
- [11] Datensammlung DDR-Produkte. Hrsg.: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BauA), Berlin 2009
- [12] Rezepturkarteien der ehemaligen Arbeitshygieneinspektionen Leipzig und Magdeburg
- [13] Energiesteuergesetz. *BGBI. I* (2006) Nr. 33, S. 1534-1561. In Kraft getreten am 01.08.2006, § 3a erst am 01.04.2008, *BGBI. I* (2008) Nr. 13, S. 660
- [14] Wissenschaftliche Stellungnahme zur Berufskrankheit Nr. 1301. Bekanntmachung des Bundesministeriums für Arbeit und Soziales vom 20. Dezember 2010. *GMBI.* (2011) Nr. 2, S. 18.
- [15] Energiesteuer-Durchführungsverordnung *BGBI. I* (2006) Nr. 37, S. 1753-1803
- [16] Persönliche Mitteilung der Fa. ARAL, 2009
- [17] Fuel dyes. In: Wikipedia, The Free Encyclopedia. Bearbeitungsstand: 11.10.2017 (abgerufen: 17.11.2017), [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Fuel\\_dyes&oldid=804807070](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Fuel_dyes&oldid=804807070)
- [18] News & Info / Glossar. Hrsg.: Bomin Bunker Holding, Bearbeitungsstand: Dezember 2015 (abgerufen: 19.11.2017), [www.bomin.com/de/news-info/glossar/details/term/marine-gasoel-mgo.html](http://www.bomin.com/de/news-info/glossar/details/term/marine-gasoel-mgo.html)
- [19] Persönliche Mitteilungen der Fa. ARAL und Octel, 1996/1989
- [20] Persönliche Mitteilung der Fa. Shell, 2011
- [21] 45 Jahre test: Spannendes und Kurioses zum Jubiläum. Hrsg.: Stiftung Warentest 4/1966, Veröffentlichung im Internet vom 25.03.2011 (abgerufen: 20.01.2018). [www.test.de/45-Jahre-test-Spannendes-und-Kurioses-zum-Jubilaeum-4219425-4219701/](http://www.test.de/45-Jahre-test-Spannendes-und-Kurioses-zum-Jubilaeum-4219425-4219701/)
- [22] Persönliche Mitteilung des Mineralölwirtschaftsverbandes, 2011

- [23] Entwicklung der Ottokraftstoffe. In: Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. Bearbeitungsstand: 17.09.2017 (abgerufen: 17.11.2017), [https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Entwicklung\\_der\\_Ottokraftstoffe&oldid=169183844](https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Entwicklung_der_Ottokraftstoffe&oldid=169183844)
- [24] Persönliche Mitteilung der Fa. PCK, Schwedt
- [25] Tetraethylblei. In: Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. Bearbeitungsstand: 25.09.2017 (abgerufen: 18.11.2017), <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Tetraethylblei&oldid=169407178>
- [26] *Zerbe, C.* (Hrsg.): Mineralöle und verwandte Produkte – Ein Handbuch für das Laboratorium. Springer, Berlin 1952, und 2. Aufl. 1969
- [27] AvGas. In: Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. Bearbeitungsstand: 01.09.2017, (abgerufen: 18.11.2017), <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=AvGas&oldid=168674516>
- [28] Standard Specification for Aviation Gasolines, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.02, An American National Standard – Designation: D 910-02 (2002, Aktualisierung: 2011 D 910-11)
- [29] Shell Aviation: The Aeroshell Book, Edition 19, 2012, Kapitel 2: Shell Aviation Fuels <http://shell.univarlubricants.se/wp-content/uploads/theaeroshellbook.pdf>
- [30] Chemikalien-Nachweiskatalog 1987, VEB Zentrale Informationsverarbeitung Chemie (ZIC), Berlin, 1987
- [31] *Myslak, Z.*: Azofarbmittel auf der Basis krebserzeugender und -verdächtiger aromatischer Amine. Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz, Gefährliche Arbeitsstoffe. Bd. 35. Wirtschaftsverlag NW, 1991
- [32] Sicherheitsdatenblatt: Sudan©Rot 500 NF. Hrsg.: John Hogg Technical Solutions Limited, 2010
- [33] Persönliche Mitteilung der Fa. Ford, 2012
- [34] Persönliche Mitteilung der Fa. Wisura, 2011
- [35] Persönliche Mitteilung der Fa. Zeller+Gmelin, 2011
- [36] *Lichtenstein, N.; Bernards, M.; Quellmalz, K.; Dettbarn, G.; Pucknat, U.; Tigler, A.; Seidel, A.*: 2-Naphthylamin als Verunreinigung in alten Schmierfetten. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 73 (2013) Nr. 5, S. 197-201
- [37] DIN 6531: Nummernverzeichnis gebräuchlicher Schmierstoffe, 1938; DIN 6565 Maschinenfett (Staufferfett), 1933
- [38] *Tamm, P.; Ulms, W.*: Schmierpraxis. 2. Aufl. VEB Verlag Technik, Berlin 1965
- [39] Produktkatalog: Ceratin Ceritol. Hrsg.: Mineralöle Import und Export GmbH, Berlin 1961
- [40] Agrartechn. 15 (1965) Nr. 10 und Dt. Agrartechn. 16 (1966) Nr. 1
- [41] *Schneider, G.; Pillwitz, P.; Siebers, R.*: Schmierungspraxis. 7. Aufl. VEB Verlag Technik, Berlin 1982
- [42] *Bartz, W. J.* (Hrsg.): Additive für Schmierstoffe. Kontakt & Studium; Bd. 433: Tribologie. Expert, Renningen-Malmsheim 1994
- [43] *Weiß, T.; Koslitz, S.; Marek, E.; Schlüter, G.; Fartasch, M.; Käfferlein, H. U.; Brüning, T.*: Aromatische Amine, IPA-Journal (2014) Nr. 3, S. 18-21
- [44] *Dennerlein, K.; Göen, T.; Zobel, M.; Boos, A. M.; Drexler, H.; Kilo, S.*: Dermal penetration and resorption of beta-naphthylamine from lubricants in an ex vivo human skin model. Chemosphere 185 (2017), S. 934-941
- [45] *Weiß, T.; Bolt, H. M.; Schlüter, G.; Koslitz, S.; Taeger, D.; Welge, P.; Brüning, T.*: Verstoffwechslung aromatischer Amine. IPA-Journal (2013) Nr. 1, S. 12-13
- [46] Persönliche Mitteilung Dr. *Münnich*, ehemals CARL BECHEM GMBH, 2002
- [47] Befragung Schlosser, M. Meier, BGHM, 2014, unveröffentlicht
- [48] Reparaturhandbücher und Bedienungsanleitungen von DDR-Fahrzeugen (PKW Trabant 1974, 1987, Wartburg 1966, 1971, 1989, B1000 1967, LKW, Motorrad MZ und verschiedene Landmaschinen)
- [49] *Marek, M.; Koslitz, S.; Fartasch, M.; Käfferlein, H. U.; Lieverz, M.; Schlüter, G.; Weiß, T.; Brüning, T.*: Untersuchung der dermalen Penetration von Phenyl-2-naphthylamin und 2-Naphthylamin aus Schmierfetten. Vortrag, Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsmedizin und Umweltmedizin, München 2016
- [50] MAK- und BAT-Werte-Liste 1982, Stoffliste Kühlschmierstoffe, 37. Lfg. 2003. Hrsg.: Senatskommission zur Prüfung Gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft

- [51] Europäische Patentschrift: EP 0188786 B1Kraftstoffe für Ottomotoren, BASF, Veröffentlichungsdatum 16.03.1988, Eingetragen 20.12.1985
- [52] Deutsches Patentschrift: DE102005012807A1 Kraftstoff zum Betreiben von Dieselmotoren; Deutsche BP AG, Veröffentlichungsdatum 28.09.2006, Anmeldedatum 17.03.2005
- [53] BASF-Produktinformation Kerobit ® (abgerufen 17.09.2013) [https://worldaccount.basf.com/wa/EU~de\\_DE/Catalog/Chemicals/pi/BASF/Brand/kerobit/brand\\_top/](https://worldaccount.basf.com/wa/EU~de_DE/Catalog/Chemicals/pi/BASF/Brand/kerobit/brand_top/)
- [54] Branchenbezogene Merkblätter zur Altlastenbehandlung, Nr.4-Tankstellen/ Tanklager. Hrsg.: Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Oktober 2006. [www.umwelt.sachsen.de/umwelt/download/boden/brabl16.pdf](http://www.umwelt.sachsen.de/umwelt/download/boden/brabl16.pdf)
- [55] Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie. 3. Bd. Abietinsäure bis Arsenverbindungen. 3. Aufl. S. 340. Urban & Schwarzenberg, München 1953
- [56] *Theriacult, G.; Tremblay, C.; Cordier, S.; Gingras, S.:* Bladder cancer in the aluminium industry. *The Lancet* 323 (1984) Nr. 1 (8383), S. 947-950
- [57] *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, Pittsburgh, Pennsylvania, USA 1991
- [58] *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 Farbigkeit durch eine Azogruppierung erzeugt wird.

### 14.1.2 Historische Entwicklung des Einsatzes krebserzeugender Azofarbstoffe der Kategorie K1A und K1B 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 K1A, 2-Naphthylamin und 4-Aminobiphenyl, 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 K1A) 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 Farbenherstellern 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 Farbmittel, 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 eingestuft 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 Blasenkrebserkrankungen 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 -verdächtig 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.

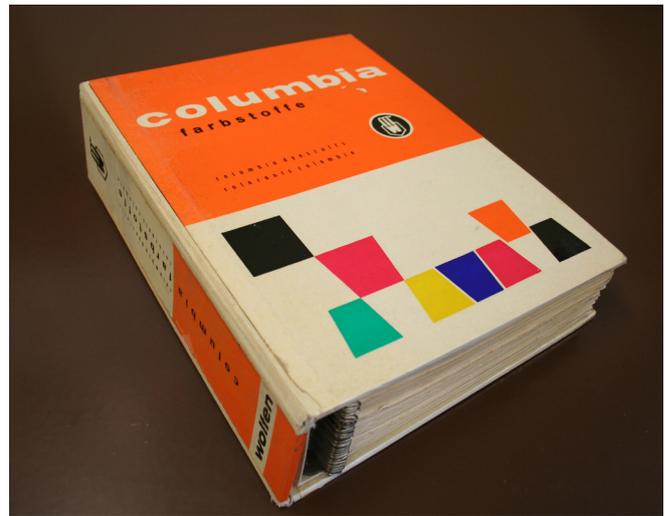
#### **Azofarbstoffe in der Textilveredelungsindustrie der DDR**

In der ehemaligen DDR wurde das Direktfarbstoffsortiment der „Columbia-Farbstoffe“ zur Färbung von Textilien häufig eingesetzt. Informationen darüber, welche der in der Praxis eingesetzten Columbia-Farbstoffe krebserzeugende Azofarbstoffe enthielten, sind bisher lückenhaft. Die BG ETEM konnte ein Farbstoffmusterbuch der VEB

Farbenfabrik Wolfen, vermutlich aus den 1960er Jahren, erwerben (Abbildung 14.1). Die Farbenfabrik Wolfen entstand nach dem Krieg aus den farbstoffproduzierenden Betrieben der I.G. Farben AG und wurde 1969 in das VEB Chemiekombinat Bitterfeld überführt. Das Farbstoffmusterbuch enthält Musterkarten zu 22 Farbstoffen mit gefärbten Textilstreifen.

Abbildung 14.1:

Farbmusterbuch „Columbia Farbstoffe“ der VEB Farbenfabrik Wolfen



Das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) hat die Textilmuster untersucht [3]. Ziel war es, Farbstoffe mit unbekannter Struktur auf die Freisetzung krebserzeugender Amine zu prüfen. Bei Farbstoffen, deren Struktur bekannt war, sollte diese durch die Analyseergebnisse bestätigt werden. Neben der bekannten Struktur (elf Farbstoffe) lag für fünf Farbstoffe auch eine Information des Rechtsnachfolgers der Farbenfabriken Wolfen über eine mögliche krebserzeugende Wirkung vor [4]. Die Zusammenfassung der Ergebnisse zeigt Tabelle 14.1.

Es zeigt sich, dass zehn Farbstoffe aufgrund der Analysen eindeutig als krebserzeugend anzusehen sind. Bei fünf Farbstoffen wurden keine krebserzeugenden Amine oberhalb der Bestimmungsgrenze von 1 mg/kg nachgewiesen, was bei vier Produkten durch die Struktur bestätigt wird. Bei sieben Farbstoffen wurden Konzentrationen zwischen 1 und 20 mg/kg gefunden. Diese sind somit nach der Norm DIN EN 14362-1 ebenfalls wie die fünf vorgenannten nicht als krebserzeugend anzusehen.

Eine Zusammenstellung der in der DDR/Osteuropa verwendeten Azofarbstoffe für die Textilindustrie enthält der erste Band des Kolorindex 80 [5].

Tabelle 14.1:

Zuordnung der untersuchten Farbstoffe als krebserzeugend/nicht krebserzeugend nach den Vorgaben der DIN EN 14362-1

Nr.	Farbstoff	C.I.-Synonym	Potenzielle Freisetzung von Benzidin oder 3,3'-Dimethoxybenzidin*, bestätigt durch			Keine Freisetzung von krebserzeugenden aromatischen Aminen, bestätigt durch	
			Analyse	bekannte Struktur	Mitteilung Wolfen	Analyse	bekannte Struktur
1	Chicagoblau 6 B	Direct Blue 1	X	X	X		
2	Columbiabraun M	Direct Brown 2	X	X	X		
3	Columbiadunkelbraun R	Direct Brown 68	X	X			
4	Columbiaechtorange WS	Direct Orange 102				X	X
5	Columbiaechrot F	Direct Red 1	X	X	X		
6	Columbiaechtscharlach 4 BS	Direct Red 23				X	X
7	Columbiaechtschwarz G					X	
8	Columbiaechtschwarz GB 400%K					X	
9	Columbiaechtschwarz V					X	
10	Columbiagoldgelb HW					X	
11	Columbiagrün G	Direct Green 8	X	X	X		
12	Columbiaschwarz AS		X				
13	Columbiaschwarz EP	Direct Black 38	X	X	X		
14	Columbiaschwarz EPR		X				
15	Columbiastrumpfbraun HPR					X	
16	Columbiastrumpfbraun T		X				
17	Cotonerol AB	Direct Black 32				X	X
18	Naphtogenblau RR					X	
19	Naphtogenmarineblau B					X	
20	Sambesidunkelblau BH	Direct Blue 2	X	X			
21	Sambesischwarz D	Direct Black 17				X	X
22	Sambesischwarz V					X	

\* 3,3'-Dimethoxybenzidin wird nur beim Farbstoff Nr. 1 „Chicagoblau 6 B“ freigesetzt. Bei allen anderen Farbstoffen handelt es sich um die Freisetzung von Benzidin.

## 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 Brennspritus 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-Aminobiphenyl (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
- [3] *Neumeister, L.; Bernards, M.; Quellmalz, K.; Pflaumbaum, W.; Lichtenstein, N.*: Analysen historischer „Columbia-Farbstoffe“ der Farbenfabrik Wolfen im Hinblick auf krebserzeugende Azofarbstoffe. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft (74) 2014 Nr. 11/12, S. 476-482
- [4] Persönliche Mitteilung der Chemie GmbH Bitterfeld-Wolfen, 06749 Bitterfeld, 1997
- [5] Kolorindex 80, Bd. 1. Synthetische Farbstoffe für die Textilindustrie. Hrsg.: Interchim, Halle

# 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, Kolophonium-modifizierte Harze) vor [5].

Die Hersteller der Druckfarben haben in einer Selbstverpflichtung erklärt, dass Rohstoffe, die als giftig oder krebserzeugend gelten, in den Gemischen 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 Viktoriablauf-Basis (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  $[\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})]^{4-}_X$  sowie Eisenblaupigmente (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 (Chrysoidinhydrochlorid), Basic Red 1, Basic Red 1:1, Basic Violet 10 (Rhodamin B), Basic Violet 11:1, Basic Violet 1 (Methylviolett), Basic Violet 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 (4,4'-Carbonimidoylbis(N,N-dimethylanilin, Synonym: Auramin) ist nach TRGS 905 als K1B, nach EU-Verordnung als K2 eingestuft. Der Farbstoff Basic Orange 2 (Chrysoidinhydrochlorid) ist entsprechend der EU-Verordnung als M2 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 krebs-erzeugender aromatischer Amine hergestellt.

Typische Vertreter von Azopigmenten in Druckfarben sind

- Monoazo-Pigmente:  
Pigment Yellow 1 (Hansa Yellow G), geringe Lösemittel-echtheit des Druckproduktes, beständig gegen aliphatische Kohlenwasserstoffe und Alkohole, enthält kein aromatisches Amin der Kategorie 1A oder 1B, seit 1909 im Einsatz
- Disazo-Pigmente:  
Pigment Yellow 12 (USA), Pigment Yellow 13 (Europa) (Diaryl- Gelb-Pigmente), bessere Lösemittellechtheiten 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.
- Benzimidazolon-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 1A oder 1B

Es gibt keine Hinweise auf die Verwendung von Azopigmenten auf der Basis von 4-Aminobiphenyl, 2-Naphthylamin und Benzidin in Druckfarben. Aus 4-Chlor-o-toluidin (K1A-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 K1B-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.

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 Violet 14), Indulin (Solvent Blue 7), Kresylenbraun (Basic Brown 4) sowie keine löslichen Azofarbstoffe, die im Körper bioverfügbare krebserzeugende Amine der Kategorie 1A oder 1B gemäß Verordnung (EG) 1272/2008 (Anhang I) 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.

Zur Bioverfügbarkeit von Azopigmenten und Restgehalten an aromatischen Aminen siehe Abschnitte 3.7.2 und 3.7.3.

## 15.5 Gesetzliche Grundlagen für spezielle Anwendungen

In der europäischen Resolution AP (89) I vom 13. September 1989 [12] sind als Reinheitskriterien für Farbstoffe, 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-Aminobiphenyl 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-Aminobiphenyl dürfen in Deutschland nicht zur Herstellung von Farbstoffen zur Einfärbung von Bedarfsgegenständen verwendet werden.

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 1A und 1B 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 1B) gespalten werden [13]. Dies kann bei der Kunststoffeinfärbung 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: „Lacklösemittelechtheit oder Überlackierechtheit“

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 %), Ethylglykoll (10 %), Aceton (10 %), Ethanol (30 %) und Toluol (20 %).

Aufgrund der vorliegenden Informationen ist davon auszugehen, dass die Pigmente gegenüber den jeweiligen Lösemitteln inkl. der zur Anwendung gebrachten Farblöser gute Echtheiten aufwiesen. Grundsätzlich muss vor der Möglichkeit des Lösens 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 [14].

### 15.7.2 Spezialprodukte zur Gummituchregenerierung

Bei Gummituchregenerierern handelt es sich um Lösemittelgemische, 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 Benzin-kohlenwasserstoffe, Aceton oder Ethanol. Oft war den Gemischen 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 1975 lagen Verunreinigungen durch 2-Naphthylamin nur noch im unteren einstelligen ppm-Bereich [15].

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 [16; 17]. Bisher ging man davon aus, dass P2NA nicht über die Haut aufgenommen werden kann [18; 19]. In neueren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass *in vitro* (Modellversuche im Labor mit Schweinehaut) eine geringe Aufnahme über die Haut stattfindet. Als Kenngrößen für die dermale Penetration von P2NA unter Bedingungen, die dem Einsatz an früheren Arbeitsplätzen entsprechen (1 Gew.-% P2NA in Lösung aus 96 % Dichlormethan und 4 % Terpentinöl), konnte *in vitro* ein maximaler Flux von 0,02 µg/(cm<sup>2</sup> · h) und eine kumulierte Menge von 0,8 µg/cm<sup>2</sup> nach 48 h bestimmt werden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass sich P2NA auch in der Haut anreichert [20]. So verbleibt ein großer Teil des durch die äußere Hautschicht penetrierten P2NA zunächst in der Dermis und Subkutis der Haut und wird von dort aus verzögert freigesetzt [21].

Inzwischen wurden die Ergebnisse auch qualitativ *in vivo* am lebenden Schwein bestätigt. Unter nicht okklusiven Bedingungen, die den früheren arbeitsplatztypischen Bedingungen in der Druckindustrie entsprechen, konnte im Blut der Versuchstiere P2NA in geringen Mengen (max. Konzentration 3,2 µg/l) nachgewiesen werden. Zwei Wochen nach Expositionsende war im Blut der Tiere kein P2NA mehr vorhanden [22].

## 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 in den 1950er- und 1960er-Jahren 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.; Woitowitz, 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](http://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](http://www.druckfarben-vdl.de)
- [6] Ausschlussliste, Ausgabe Oktober 2006, [www.vdmi.de](http://www.vdmi.de) bzw. [www.eupia.org](http://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] 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)
- [13] *Az, R.; Dewald, B.; Schmaitmann, D.*: Pigment decomposition in polymers in applications at elevated temperatures. Dyes Pigm. 15 (1991), S. 1-14
- [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] *Korallus, U.*: Tumoren der Harnwege bei Beschäftigten in der Deutschen Gummiindustrie – ein arbeitsmedizinisches Altlastenproblem. Zbl. Arbeitsmed. 48 (1998), S. 266-274
- [16] *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
- [17] *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
- [18] *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
- [19] *Lüersen, L.; Wellner, T.; Koch, H. M.; Angerer, J.; Drexler, H.; Korinth, G.*: Penetration of  $\beta$ -naphthylamine and o-toluidine through human skin in vitro. Arch. Toxicol. 80 (2006), S. 644-646
- [20] 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
- [21] *Marek, E.-M.; Koslitz, S.; Weiss, T.; Fartasch, M.; Schlüter, G.; Käßlerlein, H. U.; Brüning, T.*: Quantification of N-phenyl-2-naphthylamine by gas chromatography and isotope-dilution mass spectrometry and its percutaneous absorption ex vivo under workplace conditions. Arch. Toxicol. 91 (2017) Nr. 11, S. 3587-3596
- [22] *Koslitz, S.; Marek, E. M.; Lieverz, M.; Käßlerlein, H. U.; Fartasch, M.; Schlüter, G.; Weiß, T.; Brüning, T.*: Dermale Penetration von N-Phenyl-2-Naphthylamin in vivo. 56. Wissenschaftliche Jahrestagung 2016. Deutsche Gesellschaft für Arbeitsmedizin und Umweltmedizin (DGAUM), München 2016. Vortrag



# 16 Lederindustrie

Aromatische Amine und Azofarbstoffe werden in folgenden Arbeitsbereichen der Lederindustrie und verwandten Gewerbszweigen 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 Verordnung (EG) 1907/2006 (REACH-Verordnung), 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 2-Methoxyanilin. 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 (K2) 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 sowie in Form von luftgetragenen Stäuben bei Verwiegearbeiten 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, bei denen die Aminogruppen zusätzliche Alkyl- oder Phenylreste tragen, sowie Verbindungen des Diphenylamintyps eingesetzt. Die Verbindungen sind detailliert in Abschnitt 8.1 beschrieben. Für einige dieser Stoffe wurden allergische Kontaktexzeme bekannt [13].

Expositionen treten vor allem in Verwiegestationen und Ansatzräumen auf, bei denen rezepturbezogen 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, Kalandr) 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  $4 \text{ mg/m}^3$  festgestellt. Alle weiteren sechs Messergebnisse lagen unter den damaligen Grenzwerten für A-Staub ( $3 \text{ mg/m}^3$ ) und E-Staub ( $10 \text{ mg/m}^3$ ) bzw. unter der Nachweisgrenze.

Des Weiteren wurden Messungen für Anilin, p-Phenylen-diamin 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 Akten-einsicht 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](http://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](http://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](http://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. BArbBl. 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/docs/93-106](http://www.cdc.gov/niosh/docs/93-106) (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 Oxidationshaarfarben 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.

Tabelle 17.1:

Aromatische Amine in (früheren) Friseurkosmetika und ihre Einstufung (GHS-Verordnung/TRGS 905)

Name (CAS-Nr.)	KMR*-Einstufung (aus IFA Report 1/2018 [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-Toluylendiamin (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, keimzellmutagen, reproduktionstoxisch (siehe Abschnitt 4.1)

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.

## 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, Wellen) 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 (Fönen)

Die untersuchten Expositionswege umfassten sowohl den inhalativen als auch den dermalen Pfad. Nach der Studie, die sich auf die Analyse von  $^{14}\text{C}$ -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  $\mu\text{g}$  PPD/ $\text{cm}^2$ . Die gesamte Aufnahme von PPD wurde aufgrund von biologischen Messdaten abgeschätzt auf weniger als 0,36  $\mu\text{g}$  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 Friseur Tätigkeiten 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-Toluylendiamin bezogen auf Kreatinin bestimmt. Beide Stoffe sind nicht als krebserzeugend 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-Toluylendiamin 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-Toluylendiamin 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-Toluylendiamin) 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 auszuschließenden früheren Verwendung krebserzeugender aromatischer Amine kritischer gewesen sein.

Tabelle 17.2:

Innere Belastung von Frisuren durch p-Phenylendiamin (p-PDA) und 2,5-Toluylendiamin (2,5-TDA) gemessen im Urin ( $\mu\text{g/g}$  Kreatinin)

$\mu\text{g/g}$ 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 Frisuren

Wegen der langen Latenzzeit der Bildung menschlicher Blasenkarzinome nach einer chemischen Einwirkung werden auch heute noch Verdachtsanzeigen auf Vorliegen einer Berufskrankheit bei Blasenkarzinomen von Frisuren 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.

Abweichend von der Wissenschaftlichen Stellungnahme zur Berufskrankheit Nr. 1301 [13] verwendet die BGW folgende Zeitpunkte als Grenzen für eine Anerkennung:

- **Im ehemaligen Westdeutschland:** vor 1979  
**Begründung:** Im Jahr 1978 konnten trotz der Änderung der Kosmetikverordnung (1977) noch Lagerbestände verwendet werden.
- **In der ehemaligen DDR:** vor 1991  
**Begründung:** Erst nach der Wiedervereinigung 1989 wurde die Kosmetikverordnung von 1977 auf das Gebiet der DDR angewendet. Auch hier muss man von dem Abverkauf von Lagerbeständen ausgehen.

- 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 2018. Gefahrstoffe am Arbeitsplatz. IFA Report 1/2018. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin 2018
- [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](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)
- [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
- [13] Wissenschaftliche Stellungnahme zur Berufskrankheit Nr. 1301. GMBI. (2016) Nr. 33/34, S. 687-691, Korrektur: Bek. des BMAS vom 12.09.2016 – IVa4-45222-1301 – GMBI. (2016) Nr. 39, S. 770

# 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 Verfestigungsmittel).

## 18.2 Produktion von Feuerfestmaterialien

Hersteller von Feuerfestmaterialien ist die Feuerfestindustrie. Ausgangsmaterialien sind stets anorganisch-mineralische Komponenten wie Magnesit, Dolomit oder Aluminosilikate (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 Graphit 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'-Methyldianilin, 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'-Methyldiisocyanat (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 13.1.4 „Modellbau in Gießereiberiebnen“).

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 Heterocyclen, die in Lebensmitteln und zum Teil auch in den freigesetzten Küchendünsten in Spuren nachgewiesen werden können. Aufgrund ihrer chemischen Struktur (Heterocyclen) gehören diese Stoffe nicht zu den Aminen, die derzeit für die BK-Nr. 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  $3 \text{ ng/m}^3$  in einem Krankenhaus und bis zu  $207 \text{ ng/m}^3$  in einer Diskothek [3].

In einer 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.

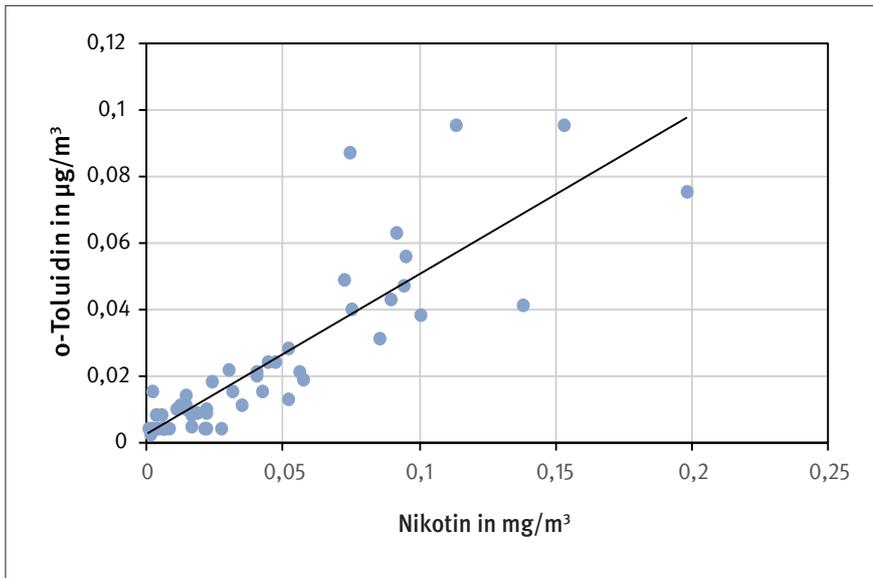
Ermittelt wurden die aromatischen Amine gemäß DGUV-Information 213-583, Verfahren 02 (siehe Tabelle 24.1). Hierbei wurden sie auf schwefelsaurem Filterpapier gebunden, im Alkalischen mit Toluol extrahiert und nach Derivatisierung mittels Gaschromatographie und massenselektiver Detektion quantifiziert.

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 K1B eingestuft ist, der größte Anteil.

Dabei zeigte sowohl die Summe der Toluidinkonzentrationen ( $R = 0,93$ ) als auch die Konzentration des o-Toluidins alleine ( $R = 0,87$ ) gegenüber der Konzentration der Passivrauch-Leitkomponente Nikotin eine sehr gute bzw. gute Korrelation (siehe Abbildung 20.1).

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 Passivrauchbelastung des Beschäftigten ausüben. Der K1A-Stoff 2-Naphthylamin war lediglich zweimal in sehr hoch passivrauchbelasteten Servicebereichen in einer Konzentration von  $8 \text{ ng/m}^3$  nachweisbar.

Abbildung 20.1:  
Schichtmittelwerte für o-Toluidin in Abhängigkeit von den jeweiligen Schichtmittelwerten für Nikotin im Servicebereich gastronomischer Betriebe



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 Lebensmittel

In Lebensmitteln selbst finden sich aromatische Amine entweder als Farbstoffe oder in Form von heterocyclischen aromatischen Aminen, die insbesondere in stark erhitzten, eiweißhaltigen Produkten vorkommen (siehe Kapitel 20). Letztere sind tricyclische Verbindungen mit zwei bis vier Stickstoff-Atomen im Ringsystem, beispielsweise auf der Basis von Imidazol, Chinoxalin oder Carbazol (Abbildung 21.1). Vertreter dieser Stoffgruppe tragen häufig komplexe Namen, weswegen sie vereinfachend mit Kürzeln wie A $\alpha$ C, PhIP oder MelQx versehen werden (Abbildung 21.2).

Abbildung 21.1:  
Strukturformel von Carbazol

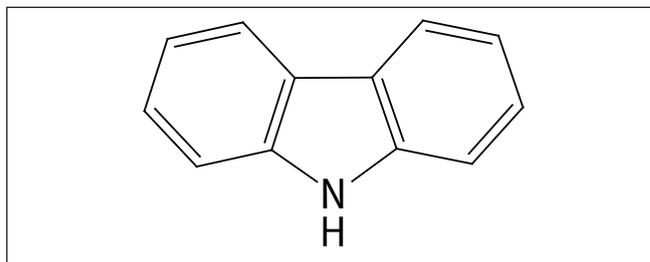
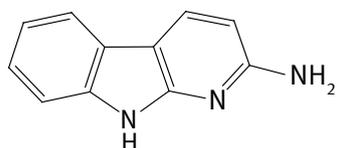
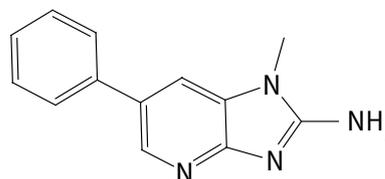


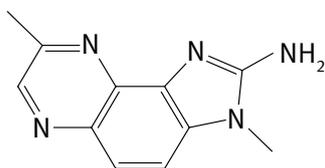
Abbildung 21.2:  
Heterocyclische aromatische Amine



2-Amino- $\alpha$ -carbolin (A $\alpha$ C)



1-Methyl-6-phenyl-1*H*-imidazo-  
[4,5-*b*]pyridin-2-amin (PhIP)



3,8-Dimethyl-3*H*-imidazo-[4,5-*f*]-chinoxalin-2-amin (MelQx)

Im Tierversuch zeigten sie eine hohe mutagene und karcinogene Potenz, oft mit Leber oder Darm als Hauptzielorgan [1]. Die toxische Wirkung dieser Heterocyclen spielt naturgemäß weniger bei der Herstellung der Lebensmittel eine Rolle, sondern betrifft vielmehr den Verbraucher durch Verzehr der betroffenen Nahrungsmittel.

Demgegenüber kann für die Beschäftigten der Lebensmittelindustrie eine Exposition gegenüber aromatischen Aminen in Form von Farbstoffen durchaus gegeben sein; beispielsweise könnte bei der Tätigkeit mit den farbigen Zusatzstoffen oder deren Formulierungen eine Aufnahme über die Haut oder die Atemwege erfolgen. Auf weitere denkbare Quellen für aromatische Amine im Lebensmittelbereich wird in den Abschnitten 21.2 (der Räucherprozess) sowie 21.3 (das Fasspichen) eingegangen. Die

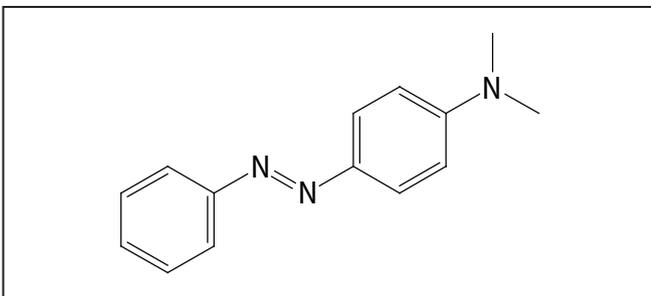
Belastung des Zigarettenrauchs mit aromatischen Aminen ist hinlänglich bekannt (siehe Kapitel 20).

### 21.1 Verwendung von Azofarbstoffen

Farbstoffe spielen in Lebensmitteln eine herausragende Rolle: einerseits um die Akzeptanz von Waren zu steigern, andererseits um Farbverlusten bzw. -veränderungen während der Lagerung oder Verarbeitung entgegenzuwirken. In chemischer Hinsicht unterscheidet man bei Lebensmittel-Farbstoffen zwischen natürlichen/naturidentischen und künstlichen (synthetischen) Farbstoffen. Azofarbstoffe, die aromatische Amine freisetzen können, sind ausnahmslos letzterer Gruppe zuzuordnen.

Bis Ende des 19. Jahrhunderts war die Benutzung von Lebensmittelfarben durch das erste Lebensmittelgesetz und das „Farbengesetz“ („Gesetz, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen“) maßgebend [2]. Letzteres bezog sich auf Verunreinigungen durch bestimmte Elemente wie Arsen, Kupfer oder Schwermetalle, sah ein Verbot der bislang entwickelten Azofarbstoffe im Lebensmittelbereich jedoch nicht vor [3]. Ein prägendes Ereignis war der Nachweis der Karzinogenität des Farbstoffes Buttergelb (Abbildung 21.3) im Jahr 1937. Dieser Azofarbstoff, der zuvor zum Färben von Butter und Margarine verwendet worden war, wurde im darauffolgenden Jahr für Lebensmittel verboten [4]. Dieses Verbot wurde etwa zehn Jahre später bestätigt, als man den Mechanismus der Karzinogenese besser verstand. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft berief dann 1949 eine Kommission ein, die „Grundsätze bei der Färbung von Lebensmitteln“ erarbeitete, „um Gesundheitsschäden der Bevölkerung zu vermeiden“. Diese sogenannte Farbstoff-Kommission veröffentlichte bereits 1950 eine Liste mit als unbedenklich geltenden Lebensmittelfarbstoffen. Diese Positivliste wurde 1956 im Rahmen der 1. Internationalen Konferenz in Rom, die unter anderem den Schutz der Menschen gegen krebserzeugende Substanzen thematisierte, bestätigt [4].

Abbildung 21.3:  
Strukturformel von Buttergelb



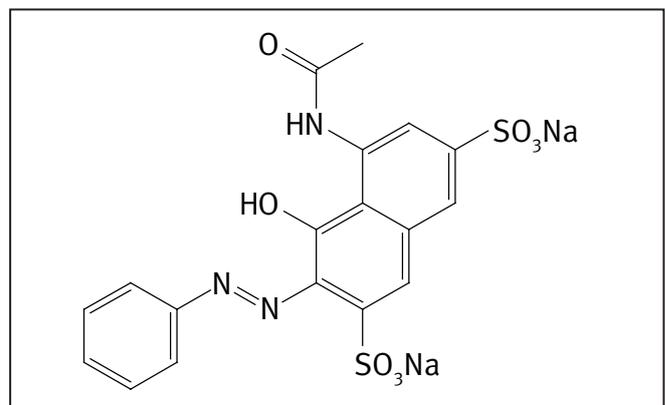
Folgende, in Deutschland duldbare Azofarbstoffe, deren Prüfung noch nicht abgeschlossen bzw. noch nicht ausreichend erfolgt ist, wurden genannt: Tartrazin, Echtgelb extra, Chryosin S (die freie Säure des Resorcingelb, E 103), Gelborange S, Orange GGN ( $\alpha$ -Naphtholorange E 111), Cochenillerot NEU, Scharlach GN (E125), Azorubin, Amaranth, Echtröt E (Naphtholrot GR), Ponceau 6R (E 126) und Brillantschwarz BN. Dies sind fast ausnahmslos Farbstoffe, die noch Jahrzehnte lang oder bis heute Lebensmitteln zugesetzt wurden und werden. Eine Negativliste mit unverträglichen oder potenziell gefährlichen, also in Lebens- und Futtermitteln verbotenen Farbstoffen enthielt zu dieser Zeit bereits „30 Farbstoffe, von denen 21 sogar krebserzeugende Eigenschaften gezeigt haben“ [4].

Nahezu 30 Jahre später, zum 1. Januar 1978, trat ein Verkehrsverbot für Lebensmittel in Kraft, die folgende, zum

Teil oben genannte Azofarbstoffe enthielten: E 103, E 105, E 111, E 125 und E 126 sowie der Azofarbstoff Schwarz 7984 (E 152). Dies war eine Folge der Verabschiedung der Europäischen Richtlinie 76/399/EWG am 6. April 1976 [5].

Noch weitere 30 Jahre war in der EU der Azofarbstoff Rot 2G unter der Nummer E 128 (Abbildung 21.4) zur Verwendung in Würstchen und Hackfleisch mit Getreideanteil zugelassen. Da er nachweislich im Körper zu Anilin abgebaut wird, wurde seine Zulassung 2007 von der Europäischen Kommission aufgehoben [6]. Vorangegangen war eine Neubewertung der Lebensmittelfarbstoffe durch die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit – EFSA (EFSA: European Food Safety Authority).

Abbildung 21.4:  
Strukturformel des Farbstoffes Rot 2G (E 128)



Derzeit sind gemäß deutschem Lebensmittelrecht neun Azofarbstoffe als Lebensmittelzusatzstoffe zugelassen [7]. Wie der Tabelle 21.1 zu entnehmen ist, zeigen die Azofarbstoffe, die für den menschlichen Verzehr geeignet sind, hydrophile Eigenschaften; dies wird durch polare Sulfonsäure-, seltener Carboxy-Gruppen im Molekül erreicht. Folglich sind sie in Lebensmitteln problemlos einsetzbar und ermöglichen überdies nach dem Verzehr im Körper eine schnelle Elimination, wodurch das Risiko einer metabolischen Aktivierung minimiert wird.

Somit kann festgehalten werden, dass diejenigen Azofarbstoffe, die durch Metabolisierung in krebserzeugende aromatische Amine gespalten werden können, in der Lebensmittelindustrie nicht verwendet werden dürfen.

Azofarbstoffe, die aromatische Amine im Sinne der BK 1301 abspalten können, sind also spätestens seit 1956 in Lebensmitteln verboten [4]. Auch Buttergelb gehört nicht zu dieser Kategorie von Azofarbstoffen; seine Karzinogenität beruht auf einem anderen Mechanismus, der vor allem durch die geringe Wasserlöslichkeit dieser Substanz ermöglicht wird.

Tabelle 21.1:

Liste der in Deutschland als Lebensmittelzusatzstoffe zugelassenen Azofarbstoffe

E-Nummer	Name	Farbe	Strukturformel
E 102	Tartrazin	gelb	
E 110	Gelborange S Sunsetgelb FCF	orange	
E 122	Azorubin Karmesin	rot	
E 123	Amaranth Echtrot D	rot	
E 124	Cochenillerot A Ponceau 4R	rot	

E-Nummer	Name	Farbe	Strukturformel
E 129	Allurarot AC	rot	
E 151	Brilliant schwarz BN Brilliant schwarz FCF	schwarz	
E 155	Braun HT Braun HTK	braun	
E 180	Litholrubin BK Rubinpigment BK	rot	

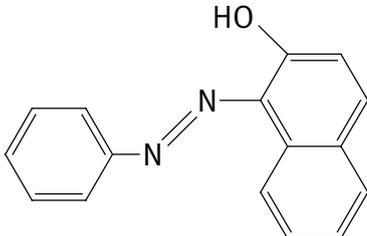
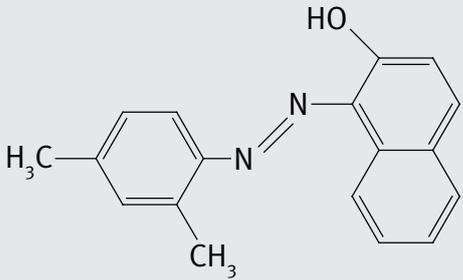
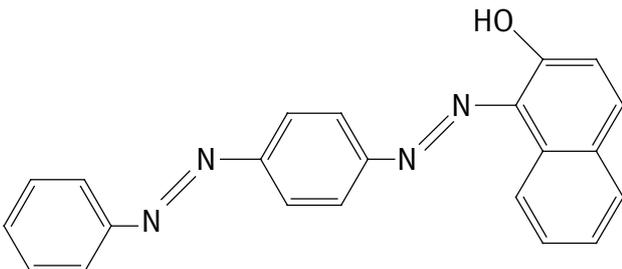
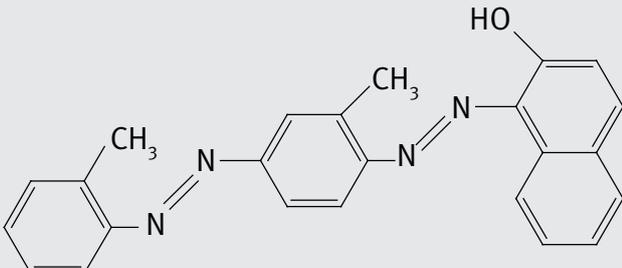
Jedoch gab es insbesondere Anfang des 21. Jahrhunderts mehrere Fälle in der EU, bei denen aus Schwellenländern importierte Lebensmittel gefunden wurden, die genau jene verbotenen Farbstoffe, die nach oraler Aufnahme zu krebserzeugenden aromatischen Aminen umgewandelt werden können, enthielten. Es handelte sich dabei vor allem um Sudanfarbstoffe, die in Lebensmitteln verboten, dessen ungeachtet zur Färbung von Paprika- und Chilipulver sowie weiteren Gewürzmischungen verwendet wurden [8]. Die Entscheidung 2004/92/EG der Europäischen

Kommission machte daraufhin die Untersuchung von Chiliprodukten und Currypulver aus Drittländern auf die Farbstoffe Sudan I bis Sudan IV zur Pflicht [9]. Ein Jahr später wurde die Untersuchung der Verfälschungen auf Kurkuma und Palmöl ausgedehnt [10]. Ferner wurde ein europäisches Schnellwarnsystem (Rapid Alert System for Food and Feed, RASFF) zur Meldung der kontaminierten Produkte etabliert. Dieses bis heute gepflegte System wird in Deutschland vom Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit betreut [11]. Eine aktuelle

Recherche (Stand: August 2019) zeigt, dass der Zusatz unerlaubter Farbstoffe bis in die heutige Zeit andauert. Eine diesbezüglich bedingte, beruflich Exposition gegenüber Sudanfarbstoffen, insbesondere dem

o-Toluidin-Abspalter Sudan IV – also einem Azofarbstoff im Sinne der BK 1301 (siehe Tabelle 21.2) – bei der Lebensmittelherstellung wäre im Einzelfall zu prüfen.

Tabelle 21.2:  
Liste der nach [9] und [10] zu untersuchenden Azofarbstoffe

Name	Abspaltung von	Strukturformel
Sudan I Solvent Yellow 14	Anilin	
Sudan II Solvent Orange 7	2,4-Dimethylanilin	
Sudan III Solvent Red 23	4-Aminoazobenzol (Anilingelb)	
Sudan IV (Solvent Red 24 Sudanrot B Scharlachrot)	o-Toluidin o-Aminoazotoluol	

## 21.2 Der Räucherprozess

Damit bei Verbrennungsvorgängen oder pyrolytischen Prozessen überhaupt Amine entstehen können, müssen im Ausgangsmaterial hinreichende Mengen an Stickstoff vorkommen. Dies ist z. B. beim Tabakblatt gegeben, das u. a. aufgrund des Gehaltes an Chlorophyll und diversen Zellbestandteilen wie beispielsweise Proteinen reichlich Stickstoff enthält. Folglich finden sich im Tabakrauch eine ganze Reihe von Stickstoffverbindungen – u. a. auch aromatische Amine [1]. Demgegenüber weist das beim Prozess des Räucherns eingesetzte Ausgangsmaterial

Holz einen Stickstoffgehalt von weniger als 1 % auf [12], da seine wesentlichen Bestandteile wie Lignin und Cellulose keinen Stickstoff enthalten. Dementsprechend findet man in der Literatur nur wenige stickstoffhaltige Verbindungen als Bestandteile des Räucherrauches. Beschrieben wurden Substanzen auf der Basis von Heterocyclen wie Pyrrol, Pyrazin oder Carbazol [13]. Bei Messungen von Toluidinen, Naphthylaminen und Aminobiphenylen im Räucherrauch durch die Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gastgewerbe konnten lediglich die drei Toluidin-Isomere im Bereich der Bestimmungsgrenze von wenigen ng pro m<sup>3</sup> nachgewiesen werden [14].

### 21.3 Das Fasspichen

Das sogenannte Fasspichen beschreibt eine jahrhundertalte Tradition im Brauereihandwerk, die in manchen Regionen Deutschlands (vor allem Bayern) vereinzelt noch bis heute Anwendung findet. Man versteht darunter die Versiegelung der inneren Oberfläche von Holzfässern mit Pech (das Fass wird „gepicht“). Dieses Fass- oder Brauerpech dient weniger der Abdichtung des Fasses, sondern verhindert durch Bildung einer glatten, leicht zu reinigenden Oberfläche die Festsetzung von Keimen an den porösen Holzwandungen. Das Brauerpech wurde in den letzten Jahrzehnten traditionell aus verschiedenen Nadelhölzern (mittlerweile meist Fichte) gewonnen. Die Darstellung erfolgt nicht pyrolytisch unter Luftabschluss sondern vielmehr durch Destillation des Baumharzes. Die am weitesten verbreitete Technologie zur Herstellung des Brauerpechs besteht aus dem gemeinsamen Schmelzen von Kolophonium, also dem Destillationsrückstand des Harzes, und Harzölen [15]. Als weitere Zusatzstoffe kommen Pflanzenöle, Paraffine oder Zeresin, das sogenannte Erdwachs, in Betracht. Allen Komponenten gemeinsam ist der geringe Stickstoffgehalt; das Rohharz mit seiner terpenoiden Zusammensetzung ist praktisch stickstofffrei. In einer im Jahr 2015 entnommenen Probe eines aus Fichtenharz gewonnenen Brauerpechs konnten keine aromatischen Amine nachgewiesen werden [16].

Zur Auskleidung von Stahl- und Betontanks von Brauereien wurde zumindest in Ostdeutschland über viele Jahre ein Pech auf Erdölbasis verwendet. Es handelte sich um eine Mischung aus Propanbitumen und einem Hartparaffin [17]. Die chemische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe lässt auf einen hohen Gehalt an hochmolekularen Kohlenwasserstoffen bei einem niedrigen Stickstoffanteil schließen. Die Untersuchung einer aus dem Jahr 1988 stammenden Probe Pech sowie einer Probe Propanbitumen gleichen Jahres ergab in beiden Fällen keine nachweisbaren Gehalte an aromatischen Aminen [18].

#### Literatur

- [1] *Richter, E.*: Aromatische Amine. In: *Marquardt, H.; Schäfer, S. G.*: Lehrbuch der Toxikologie. BI Wissenschaftsverlag, Mannheim 1994
- [2] *Schormüller, J.*: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Springer, Berlin 1961
- [3] *Tillmans, J.*: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Springer, Berlin 1927
- [4] *Druckrey, H.*: Schutz der Gefährdung der Gesundheit durch Lebensmittelzusätze. Dtsch. med. Wochenschr. 82 (1957) Nr. 32, S. 1310-1316
- [5] Richtlinie 76/399/EWG des Rates vom 6. April 1976 zur fünften Änderung der Richtlinie des Rates vom 23. Oktober 1962 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedsstaaten für färbende Stoffe, die in Lebensmitteln verwendet werden dürfen. ABl. EG (1976) Nr. L 108, S. 19-20
- [6] Verordnung (EG) Nr. 884/2007 der Kommission vom 26. Juli 2007 über Dringlichkeitsmaßnahmen zur Aussetzung der Verwendung von E 128 Rot 2G als Lebensmittelfarbstoff. ABl. EU (2007) Nr. L 195, S. 8-9
- [7] *Clausen, A.*: Künftig mit Warnhinweis: Azofarbstoffe in Lebensmittel. UGB-Forum (2009) Nr. 5, S. 245-248
- [8] *Schwägele, F.; Kleinhenz, S.*: Echt oder gefärbt. Nachr. Chem. 55 (2007) Nr. 9, S. 877-879
- [9] Entscheidung der Kommission vom 21. Januar 2004 über Dringlichkeitsmaßnahmen hinsichtlich Chilis und Chilierzugnissen. ABl. EG (2004) Nr. L 027, S. 52-54
- [10] Entscheidung der Kommission vom 23. Mai 2005 über Dringlichkeitsmaßnahmen hinsichtlich Chilis und Chilierzugnissen, Kurkuma und Palmöl. ABl. EG (2005) Nr. L135, S. 34-36
- [11] Schnellwarnsystem RASFF. Hrsg.: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL), Braunschweig. [www.bvl.bund.de/DE/01\\_Lebensmittel/01\\_Aufgaben/04\\_Schnellwarnsystem/Im\\_schnellwarnsysteme\\_node.html](http://www.bvl.bund.de/DE/01_Lebensmittel/01_Aufgaben/04_Schnellwarnsystem/Im_schnellwarnsysteme_node.html)
- [12] *Lambertz, G.; Welling, J.*: Die chemische Zusammensetzung von naturbelassenem Holz. Hrsg.: Johann Heinrich von Thünen-Institut, Hamburg 2010
- [13] *Tóth, L.*: Chemie der Räucherung. Verlag Chemie, Weinheim 1983
- [14] Persönliche Mitteilung, Dr. *Fauss*, Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gastgewerbe (2018)
- [15] *Lense, K.*: Katechismus der Brauerei-Praxis, Verlag Hans Carl, 13. Auflage, 1964
- [16] Analysenbericht Nr. 2015 2000. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin 2015
- [17] Persönliche Mitteilung der Hersteller-Firma
- [18] Analysenbericht Nr. 2018 2637. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin 2018

## 22 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, 2-Methoxyanilin 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 22.1 gibt eine Übersicht über die Messwerte in verschiedenen Untersuchungsmedien, für die derzeit nach K1A (krebserzeugend für den Menschen) eingestuft aromatischen Amine 4-Aminobiphenyl, 2-Naphthylamin sowie o-Toluidin (K1B).

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-Aminobiphenyl (jeweils K1A) 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 2-Methoxyanilin 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 22.1:

Aromatische Amine in verschiedenen Untersuchungsmedien (R = Raucher, NR = Nichtraucher; nach [1 bis 3; 5 bis 10; 12])

Medium	Einheit	o-Toluidin	2-Naphthylamin	4-Aminobiphenyl
Hauptstromrauch (Bereich)	ng/Zigarette	30 bis 200	1 bis 25	1 bis 13
Nebenstromrauch (Bereich)	ng/Zigarette	2 000 bis 3 300	20 bis 70	5 bis 140
Innenräume (Bereich)	ng/m <sup>3</sup>	3 bis 23	bis 0,5	bis 0,2
Außenluft (Bereich)	ng/m <sup>3</sup>	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 bis 2	2 bis 8
Hb-Addukte R (Mediane)	ng/l Blut	25 bis 48	1 bis 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

## 23 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 gefährstoffhaltigen Produkten enthält, die in der DDR verwendet oder

produziert wurden. Tabelle 23.1 gibt das Ergebnis einer vom IFA in Auftrag gegebenen Recherche zu K1A- und K1B-Aminen wieder, bei der keine Differenzierung nach Branchen vorgenommen wurde.

Tabelle 23.1:

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'-Dimethoxybenzidin, 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'-Dimethoxybenzidin, Phenyl-J-Säure	VEB Chemiekombinat Bitterfeld
Columbia-blau	B 333 %	3,3'-Dimethoxybenzidin 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	1986 Azofarbstoff Zwischenprodukte: 3,3'-Dimethoxybenzidin, 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“
Fotokopierlack	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 Henna-pulver	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“

## 23 Auswertung der „Datensammlung DDR-Produkte“ der BAuA

Produkt	Zusatz- bezeichnung	Aromatische Amine als Komponente	Bemerkungen	Firma
Iwwiol	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 p-Kresidin 2-Amino-8-naphthol-6-sulfon- säure	1986 Azofarbstoff Zwischenprodukte: 4-Nitroanilin, p-Kresidin, 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure, Trinatriumphosphat: Stellmittel	VEB Chemie- kombinat Bitterfeld
Tiermarkie- rungsmittel	für Rinder, schwarz	p-Phenylendiamin 2,4-Diaminoanisol	Verdicker, organisch; Wasser, des- tilliert; Wasserstoffperoxid: Oxidati- onsmittel	VEB Farbenfabrik Wolfen

### Literatur

- [1] Datensammlung DDR-Produkte. Hrsg.: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Berlin 2009

# 24 Analytik

## 24.1 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 (K1A und K1B) wurden geeignete Messverfahren in Methodensammlungen veröffentlicht. Eine beispielhafte Übersicht gibt Tabelle 24.1.

Tabelle 24.1: Messverfahren für aromatische Amine

Amin	CAS-Nr.	Messverfahren	Erscheinungsdatum
Amine, aromatische		IFA 6075 [2]	1992
Aromatic amines		MDHS 75 [3]	1993
Aromatische Amine		DGUV Information 213-583 [1]	2019
4-Aminobiphenyl	92-67-1	DGUV Information 213-583 [1] OSHA 93 [4]	2019 1982
Auramin	492-80-8	DGUV Information 213-550 [1]	1993
Benzidin	92-87-5	OSHA 65 [4] NIOSH 5509 [5]	1989 2016
p-Chloranilin	106-47-8	OSHA PV2109 [4]	1986
4,4'-Diaminodiphenylmethan	101-77-9	DGUV Information 213-539 [1] IFA 6820 [2] OSHA 57 [4]	1994 2004 1989
3,3'-Dichlorbenzidin	91-94-1	NIOSH 5509 [5] OSHA 65 [4]	2016 1989
3,3'-Dimethoxybenzidin	119-90-4	OSHA 71 [4]	1989
3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan	838-88-0	DGUV Information 213-551 [1]	1993
2-Methoxyanilin	90-04-0	NIOSH 2514 [5]	2016
4,4'-Methylenbis(2-chloranilin)	101-14-4	OSHA 71 [4]	1989
4,4'-Methylenbis(N,N-dimethylanilin)	101-61-1	DGUV Information 213-557 [1]	1995
2-Naphthylamin	91-59-8	DGUV Information 213-583 [1] OSHA 93 [4]	2019 1992
o-Toluidin	95-53-4	DGUV Information 213-583 [1] IFA 8775 [2] OSHA 73 [4] OSHA 71 [4]	2019 2004 1988 1989
2,4-Toluyldiamin	95-80-7	DGUV Information 213-545 [1] OSHA 65 [4]	1990 1989

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 einatembaren Fraktion eingehalten werden und die Partikel- und die Dampfphase 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.

## 24.2 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 3,3'-Dimethoxybenzidin-Farbstoffen teilvalidiert ist [5]. 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

- Darüber hinaus kann die Analyse auf potenziell freigesetzte aromatische Amine aus Azofarbstoffen auch nach reduktiver Azo-Spaltung mit Zinn(II)chlorid/Salzsäure [10] und anschließender gaschromatographischer/massenspektrometrischer Analyse [11] erfolgen. Das entsprechende Vorgehen ist im Folgenden beschrieben:

Es werden ca. 100 mg der Probe eingewogen, mit 1,5 ml 0,025 M  $H_2SO_4$  versetzt und zum Durchfeuchten 30 Minuten stehen gelassen. Danach wird 1 ml  $SnCl_2$ /HCl-Lösung (250 mg  $SnCl_2$  in 1 ml konz. HCl) zugegeben und 20 Minuten unter Schütteln bei 50 °C temperiert. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 20%iger NaOH-Lösung alkalisch gestellt, 5 ml Toluol und 100 µl interne Standard-Lösung (Naphthalin-d8, Anthracen-d10, Terphenyl) zugegeben und 20 Minuten geschüttelt. Anschließend wird die Lösung zentrifugiert, die Toluolphase abgenommen und mit  $Na_2SO_4$  getrocknet. Von dieser Probelösung wird 1 ml mit 30 µl Heptafluorbuttersäureanhydrid (HFBA) versetzt und nach 10 Minuten zweimal mit pH8-Puffer zur Entfernung des HFBA-Überschusses ausgeschüttelt. Mit der abgetrennten Toluolphase erfolgt die gaschromatographisch-massenspektrometrische Bestimmung [12].

Mit Blick auf die Anwendung in BK-Feststellungsverfahren befindet man sich mit dem Zinn(II)chlorid/Salzsäure-Verfahren gegenüber den oben genannten Methoden (reduktive Spaltung mit Dithionit) wahrscheinlich auf der sicheren Seite, wobei grundsätzlich zu beachten ist, dass aromatische Amine mit den angewendeten Verfahren auch aus Farbstoffen ohne Azo-Strukurelement freigesetzt werden können. Als Beispiel sei an dieser Stelle der Anthrachinonfarbstoff C.I. Acid Blue 160 auf der Basis von Benzidin genannt. Ferner wird in einigen Fällen bei der Analyse auf aromatische Amine 4-Aminobiphenyl nachgewiesen, das aber wohl nie eine Rolle bei der Herstellung von Azofarbstoffen gespielt hat. Forschungsarbeiten ergaben, dass 4-Aminobiphenyl durch Umlagerungsreaktionen aus Azofarbstoffen entsteht, zu deren Synthese Anilin als eine Diazokomponente eingesetzt wurde [13].

## 24.3 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 isotopenmarkierte 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.

#### 24.4 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).

#### 24.5 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-Thiolfunktion 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 (Hb) 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-Adduktraten 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] IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Erich Schmidt, Berlin – Losebl.-Ausg. 1989
- [3] Methods for the Determination of Hazardous Substances. Hrsg.: Health and Safety Executive (HSE), Großbritannien. <http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs>
- [4] Index of Sampling and Analytical Method. Hrsg.: Occupational Safety and Health Administration. <https://osha.gov/dts/sltc/methods/toc.html>
- [5] NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM). Hrsg.: National Institute for Occupational Safety and Health. <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/>
- [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
- [10] *Pindar, A.; Tinsley, H.*: Identification by thin-layer chromatography of dyestuffs based on benzidine, o-toluidine or o-dianisidine in consumer fabric dye products. *Analyst* 109 (1984), S. 1101-1102
- [11] *Lichtenstein, N.; Pflaumbaum, W.; Quellmalz, K.; Bernards, M.; Hennig, M.*: Qualitative Untersuchung von Materialproben auf ihren Gehalt an krebserzeugenden aromatischen Aminen aus Azofarbstoffen. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 57 (1997) Nr. 4, S. 139-145
- [12] *Neumeister, L.; Bernards, M.; Quellmalz, K.; Pflaumbaum, W.; Lichtenstein, N.*: Analysen historischer „Columbia-Farbstoffe“ der Farbenfabrik Wolfen im Hinblick auf krebserzeugende Azofarbstoffe. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 74 (2014) Nr. 11/12, S. 476-482
- [13] *Sewekow, U.*: Ledererzeugnisse im Zeichen der deutschen Verbraucherschutzgesetzgebung. *Das Leder* (1997) Nr. 9, S. 187

## 25 Statistische Daten der Berufskrankheitsfälle

Die Datenbasis der Tabellen 25.1 bis 25.3 bezieht sich auf die Geschäftsergebnisse der gewerblichen Berufsgenossenschaften und der Unfallversicherungsträger (UV-Träger) der öffentlichen Hand.

Die Zahl der Verdachtsanzeigen hat sich nach dem derzeitigen Stand ab 2012 auf einem hohen Niveau stabilisiert. Im Trend erkennbar ist ein Anstieg bei der Zahl der Anerkennungen und der neuen BK-Renten. Die Anzahl der Todesfälle Berufserkrankter, die infolge der Berufskrankheit sterben, legt nahe, dass diese Berufskrankheit nicht immer tödlich verläuft.

Nach den Tabellen 25.2 und 25.3 ist der am meisten betroffene UV-Träger die Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie. In den letzten Jahren ist allerdings auch die Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft zunehmend betroffen.

Die mittlere Latenzzeit der im Zeitraum 1997 bis 2016 anerkannten Fälle liegt bei ungefähr 40 Jahren (Standardabweichung: 13 Jahre) [1]. Bei 50 Prozent der Fälle liegt der Beginn der Einwirkung im Jahr 1960 oder später. Bei der Interpretation der Latenzzeit und des Beginns der Exposition ist jedoch zu berücksichtigen, dass in den meisten Fällen nicht feststellbar ist, welcher Zeitpunkt der Exposition relevant für die Erkrankung war (schwankende Exposition, Expositionsspitzen). Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass die BK-Nr. 1301 auch in den nächsten Jahren eine bedeutende Rolle in der Praxis der UV-Träger einnehmen wird.

[1] Quelle: DGUV Referat Statistik; Berufskrankheiten-Dokumentation 2016; erstellt am 20.10.2017

Tabelle 25.1:

Geschäfts- und Rechnungsergebnisse der gewerblichen Berufsgenossenschaften und der Unfallversicherungsträger der öffentlichen Hand; BK-Nr. 1301 Aromatische Amine\*\*

Jahr	BK-Verdachtsanzeigen	Anerkannte Fälle		Todesfälle Berufserkrankter
		insgesamt	darunter: neue BK-Renten	
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	1115	117	100	14
2009	1292	169	150	27
2010	1138	152	143	32
2011	1192	164	149	33
2012	1344	152	140	28
2013	1334	179	164	23
2014	1336	181	157	33
2015	1334	186	177	26
2016	1336	191	173	29

\* inklusive der Fälle gemäß DDR-BKVO

© DGUV Referat Statistik; erstellt am 20. Oktober 2017

Tabelle 25.2:  
Anzeigen auf Verdacht nach UV-Trägern im Zeitraum von 1997 bis 2016

Geschäfts- und Rechnungsergebnisse der gewerblichen Berufsgenossenschaften und der Unfallversicherungsträger der öffentlichen Hand										
BK-Verdachtsanzeigen										
BK-Nr. 1301 Aromatische Amine*										
UV-Träger	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
BG Rohstoffe und chemische Industrie	134	168	163	142	136	154	159	183	163	182
BG Holz und Metall	40	49	46	56	80	76	87	99	147	139
BG Energie Textil Elektro Medienerzeugnisse	29	33	42	34	48	50	46	61	84	67
BG der Bauwirtschaft	46	55	54	58	63	79	97	111	124	101
BG Nahrungsmittel und Gastgewerbe	3	4	3	3	7	2	6	2	4	4
BG Handel und Warenlogistik	9	15	22	11	10	18	18	17	32	26
BG Verkehrswirtschaft Post-Logistik Telekommunikation	3	3	3	4	5	6	7	10	15	16
Verwaltungs-BG	2	10	7	14	7	13	9	15	16	28
BG für Gesundheitsdienst und Wohlfahrtspflege	5	4	6	1	12	16	14	27	24	29
UV-Träger der öffentlichen Hand	10	27	17	22	30	25	13	18	24	21
Gesamt	281	368	363	345	398	439	456	543	633	613

\* inklusive der Fälle gemäß DDR-BKVO; © DGUV Referat Statistik; erstellt am 20.10.2017

Tabelle 25.2: Fortsetzung

Geschäfts- und Rechnungsergebnisse der gewerblichen Berufsgenossenschaften und der Unfallversicherungsträger der öffentlichen Hand											
BK-Verdachtsanzeigen											
BK-Nr. 1301 Aromatische Amine*											
UV-Träger	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	Gesamt
BG Rohstoffe und chemische Industrie	265	326	344	314	357	407	367	324	303	303	4 894
BG Holz und Metall	198	261	333	269	291	329	300	333	324	320	3 777
BG Energie Textil Elektro Medienerzeugnisse	102	137	133	112	128	139	171	172	174	165	1 927
BG der Bauwirtschaft	154	161	229	232	215	242	250	246	288	314	3 119
BG Nahrungsmittel und Gastgewerbe	11	22	12	12	5	4	4	14	14	8	144
BG Handel und Warenlogistik	34	52	41	38	41	55	40	43	43	43	608
BG Verkehrswirtschaft Post-Logistik Telekommunikation	15	26	24	27	28	36	39	27	34	27	355
Verwaltungs-BG	30	26	43	37	38	41	53	40	47	42	518
BG für Gesundheitsdienst und Wohlfahrtspflege	47	68	69	51	45	47	55	69	46	58	693
UV-Träger der öffentlichen Hand	34	36	64	46	44	44	55	68	61	56	715
Gesamt	890	1 115	1 292	1 138	1 192	1 344	1 334	1 336	1 334	1 336	16 750

\* inklusive der Fälle gemäß DDR-BKVO; © DGUV Referat Statistik; erstellt am 20.10.2017

Tabelle 25.3:  
Anerkannte Berufskrankheit nach UV-Trägern im Zeitraum von 1997 bis 2016

Geschäfts- und Rechnungsergebnisse der gewerblichen Berufsgenossenschaften und der Unfallversicherungsträger der öffentlichen Hand										
Anerkannte Fälle										
BK-Nr. 1301 Aromatische Amine*										
UV-Träger	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
BG Rohstoffe und chemische Industrie	48	51	43	45	65	54	73	34	43	33
BG Holz und Metall	7	4	6	7	3	2	6	5	9	14
BG Energie Textil Elektro Medienerzeugnisse	3	4	4	8	8	8	7	8	11	10
BG der Bauwirtschaft	22	15	20	20	23	17	30	35	27	30
BG Nahrungsmittel und Gastgewerbe	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
BG Handel und Warenlogistik	2	4	3	2	1	1	1	1	2	1
BG Verkehrswirtschaft Post- Logistik Telekommunikation	4	1	1	1	1	0	1	2	1	0
Verwaltungs-BG	1	2	1	1	2	2	2	2	0	0
BG für Gesundheitsdienst und Wohlfahrtspflege	0	2	3	2	2	6	13	14	14	25
UV-Träger der öffentlichen Hand	2	0	2	7	0	0	1	1	0	2
Gesamt	89	83	83	93	105	90	134	102	107	116

\* inklusive der Fälle gemäß DDR-BKVO; © DGUV Referat Statistik; erstellt am 20.10.2017

Tabelle 25.3: Fortsetzung

Geschäfts- und Rechnungsergebnisse der gewerblichen Berufsgenossenschaften und der Unfallversicherungsträger der öffentlichen Hand											
Anerkannte Fälle											
BK-Nr. 1301 Aromatische Amine*											
UV-Träger	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	Gesamt
BG Rohstoffe und chemische Industrie	30	41	63	63	56	46	42	47	47	48	972
BG Holz und Metall	8	11	19	12	16	15	27	22	24	18	235
BG Energie Textil Elektro Medienerzeugnisse	9	6	10	16	12	11	13	16	10	12	186
BG der Bauwirtschaft	20	14	30	15	45	46	50	56	55	76	646
BG Nahrungsmittel und Gastgewerbe	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	3
BG Handel und Warenlogistik	0	2	5	4	1	3	9	3	5	2	52
BG Verkehrswirtschaft Post- Logistik Telekommunikation	0	3	4	1	0	3	1	1	6	2	33
Verwaltungs-BG	1	4	1	3	5	0	3	2	2	2	36
BG für Gesundheitsdienst und Wohlfahrtspflege	24	34	33	38	28	22	28	31	27	28	374
UV-Träger der öffentlichen Hand	2	2	4	0	1	6	5	3	9	3	50
Gesamt	94	117	169	152	164	152	179	181	186	191	2 587

\* inklusive der Fälle gemäß DDR-BKVO; © DGUV Referat Statistik; erstellt am 20.10.2017



# BK-Report 1/2019 „Aromatische Amine“

## – Hinweise zur 5. Auflage –

Mit der 5. Auflage wurden neben redaktionellen Änderungen insbesondere folgende Anpassungen vorgenommen:

- Einleitung

Hinweis auf die DGUV-Handlungsempfehlung zur Ermittlung und Bewertung der Einwirkung im Berufskrankheiten-Verfahren eingefügt.

- Abschnitt 3.7 „Azopigmente“

Der Abschnitt wurde neu strukturiert und die Abschnitte 3.7.2 „Restgehalte an aromatischen Aminen“ sowie 3.7.3 „Bioverfügbarkeit“ mit den allgemeinen Teilen von Abschnitt 15.4 der 4. Auflage zusammengefasst und ergänzt.

- Abschnitt 9.1.2 „Kokereien“

Der Absatz „Steinkohle und Kokerei in der DDR“ wurde neu aufgenommen.

- Abschnitt 10.3.3 „2-Naphthylamin-1-sulfonsäure (Tobias-Säure)“

Hinweis auf die Restgehalte an 2-Naphthylamin in der DDR wurde ergänzt.

- Abschnitt 10.8 „Exposition“

Aufnahme einer Tabelle mit in der DDR produzierten krebserzeugenden Azofarbstoffen.

- Abschnitt 11.5.1 „Steinkohlenteeröle als Holzschutzmittel“

Der Abschnitt „Carbolineum in der DDR“ wurde durch den Abschnitt „Teeröle in DDR-Holzschutzmitteln“ ersetzt.

- Abschnitt 13.1 „Gießereien“

Der Text zu Abbildung 13.1 und zu Abschnitt 13.1.2 „Ergebnisse von Arbeitsplatzmessungen“ wurde neu gefasst.

- Abschnitt 13.4 „Farben und Lacke“

Aufnahme von Azometallkomplex-Pigmenten.

- Abschnitt 13.5.1.6 „Einfärbung von Schmierstoffen“

Hinweise zu Sudanrot-Farbstoffen in der DDR wurden aufgenommen.

- Abschnitt „Einfärbung von Schmierfetten“

Untersuchungsergebnisse von Fettproben aus der DDR wurden ergänzt.

- Abschnitt 15.4 „Pigmente in Druckfarben auf der Basis von Aminen der Kategorie 1A oder 1B“

Der Abschnitt wurde umstrukturiert und ergänzt sowie Absätze in die Abschnitte 3.7.2 und 3.7.3 verschoben.

- Abschnitt 17.4 „Vorgehensweise im Falle von Berufskrankheiten-Verfahren bei Friseuren“

Die Zeitpunkte für eine Anerkennung als BK wurden geändert.

- Abschnitt 20 „Gastronomiebetriebe“

Der Abschnitt einschließlich Abbildung wurde geändert und aktualisiert.

- Abschnitt 21 „Lebensmittel“

Der Abschnitt wurde u. a. erweitert um Hinweise zu Sudan-Farbstoffen und den Abschnitt 21.3 „Das Fasspichen“.

- Abschnitt 24 „Analytik“

Die Tabelle 24.1 mit Hinweisen zu Messverfahren wurde aktualisiert.



# Autorinnen und Autoren

*Maren Beth-Hübner, Bernhard Brandt, Rolf Rupp,*  
Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie

*Volker Neumann,*  
Institut für Gefahrstoff-Forschung der Berufsgenossen-  
schaft Rohstoffe und chemische Industrie (IGF)

*Udo Eickmann,*  
Berufsgenossenschaft Gesundheitsdienst und  
Wohlfahrtspflege

*Gerhard Lindner,*  
Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft

*Stefan Auras, Hans-Peter Fröhlich, Antje Isringhausen,*  
Berufsgenossenschaft Handel und Warendistribution

*Werner Kraus, Daniela Pucknat, Uwe Pucknat,*  
Berufsgenossenschaft Holz und Metall

*Lothar Neumeister, Jens Seibel,*  
Berufsgenossenschaft Elektro Textil Energie  
Medienerzeugnisse

*Jürgen Fauss,*  
Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gastgewerbe

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

*Carsten Fritz,*  
Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e. V. (DGUV),  
Abteilung Versicherung und Leistungen

*Dietmar Breuer, Yvonne Giesen, Wolfgang Pflaumbaum,*  
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen  
Unfallversicherung (IFA)

## Frühere Auflagen verfasst von:

*Karl-Heinz-Bedemann, Thomas Brock, Harald Erhard,  
Reinhard Holtstraeter, Peter Kredel, Klaus Münch, Harald  
Wellhäußer,*  
Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie

*Dirk Dahmann,*  
Institut für Gefahrstoff-Forschung der Berufsgenossen-  
schaft Rohstoffe und chemische Industrie (IGF)

*Elfi Teich,*  
Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft

*Johannes Schulze,*  
Berufsgenossenschaft Holz und Metall

*Margret Böckler,*  
Berufsgenossenschaft Energie Textil Elektro  
Medienerzeugnisse

*Matthias Weigl,*  
Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gastgewerbe

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

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

