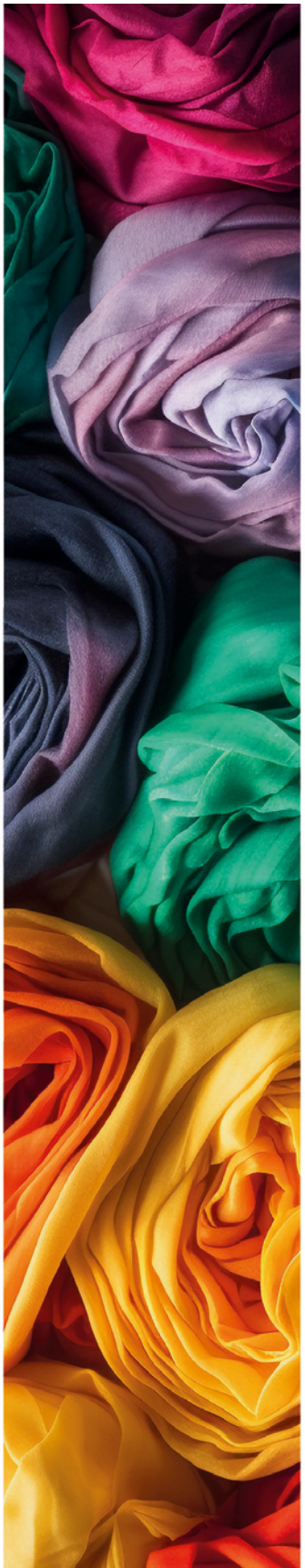
DGUV
Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung
Spitzenverband

BK Report 1/2025







Aromatische Amine

Eine Arbeitshilfe in Berufskrankheiten-Feststellungsverfahren



Impressum

Herausgegeben von:	Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV) Glinkastraße 40 10117 Berlin Telefon: 030 13001-0 (Zentrale) E-Mail: info@dguv.de Internet: www.dguv.de
Zusammengestellt von:	Dr. Dirk Ditchen, Silke Werner, Yvonne Giesen, Paula Bockschewsky, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin
Ausgabe:	6. aktualisierte Auflage, Dezember 2025 (redakt. aktualisiert Februar 2026)
Satz und Layout:	Satzweiss.com Print Web Software GmbH, Saarbrücken
Bildnachweis:	Titelbilder: © Piotr - stock.adobe.com; © Ulia - stock.adobe.com; © slayer87 - stock.adobe.com; © Thaweesak - stock.adobe.com Abbildungen: Autorinnen und Autoren; siehe Bildunterschriften
ISBN (online):	978-3-948657-73-4
ISSN:	2190-7994

Copyright:	Diese Publikation ist urheberrechtlich geschützt. Die Vervielfältigung, auch auszugsweise, ist nur mit ausdrücklicher Genehmigung gestattet.

Bezug:	Bei Ihrem zuständigen Unfallversicherungsträger oder unter www.dguv.de/publikationen › Webcode: p022842

Kurzfassung

Aromatische Amine – Eine Arbeitshilfe in Berufskrankheiten-Ermittlungsverfahren

Im Ermittlungsverfahren zur Bestimmung der Einwirkungen am Arbeitsplatz zur Berufskrankheit (BK) Nr. 1301 „Schleimhautveränderungen, Krebs oder andere Neubildungen der Harnwege durch aromatische Amine“ zeigen sich für die Unfallversicherungsträger in der Regel eine Reihe von Herausforderungen. Die Recherche erstreckt sich aufgrund langer Latenzzeiten von bis zu mehreren Jahrzehnten bei krebserzeugenden Einwirkungen zum Teil auf weit zurückliegende Tätigkeiten.

Krankheitsauslösende Agenzien im Sinne der BK-Nr. 1301 sind gemäß Verordnungsgeber die folgenden Substanzen aus der Stoffklasse der aromatischen Amine [1 bis 3]: Benzidin, 2-Naphthylamin, 4-Aminobiphenyl, 4-Chlor-o-toluidin und o-Toluidin. Diese Substanzen stehen im Fokus des Reports. Häufig weisen diese aromatischen Amine auch synonyme Bezeichnungen auf oder ergeben sich als Spaltprodukte der Stoffklasse der Azofarbstoffe.

Beide Stoffgruppen kommen in einer Vielzahl von Branchen vor, die Anzahl der Expositionsdaten ist jedoch gering. Dieser Report fasst die derzeit vorliegenden Erkenntnisse für alle bekannten betroffenen Branchen zusammen und liefert den Unfallversicherungsträgern somit Hinweise für die Ermittlung und Bewertung der Einwirkung. Er aktualisiert die zuletzt veröffentlichte 5. Auflage aus dem Jahr 2019.

Der Report gliedert sich in allgemeine, branchenübergreifende und branchenspezifische Kapitel. Die allgemeinen Abschnitte erläutern die chemischen Strukturen, geben Identifizierungshilfen mittels synonymer Bezeichnungen und Informationen über chemische und physikalische Eigenschaften sowie über die Toxikologie und Aufnahmewege aromatischer Amine. Für Azofarbstoffe sind Angaben zur Definition, Einteilung, Herstellung und zum Stoffwechsel von aromatischen Aminen zusammengestellt. Es folgen Beiträge über gesetzliche Regelungen wie Einstufung und Grenzwerte, Verbote und Beschränkungen sowie allgemeine Informationen zur Einwirkungsermittlung im BK-Verfahren.

Die branchenspezifischen Kapitel beschreiben Arbeits- und Verfahrensabläufe, identifizieren und benennen amin- und azofarbstoffhaltige Produkte – bei Verfügbarkeit mit quantitativen Angaben zu Amingehalten – und differenzieren die jeweiligen Gefahrstoffe nach ihrer Relevanz für das BK-Verfahren. Weiterhin werden mögliche bzw. übliche Einwirkungsdauern abgeschätzt und Angaben zu möglichen Hautkontakten gemacht. Soweit vorhanden, werden gemessene Luftkonzentrationen und Werte in biologischem Material angegeben. Beiträge zur Hintergrundbelastung, Analytik und zu statistischen Daten der BK-Nr. 1301 schließen den Report ab.

Die in diesem BK-Report zusammengestellten Hinweise sollen das Feststellungsverfahren beschleunigen und eine einheitliche Beurteilungspraxis sicherstellen. Grundlage der Ausführungen ist die Handlungsempfehlung „Ermittlung und Bewertung der Einwirkung im Berufskrankheitenverfahren“ der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV) [4].

Abstract

Guidance in the procedures for investigating cases of occupational diseases involving aromatic amines

The 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, generally presents the German Social Accident Insurance Institutions with a series of challenges. Owing to the long latency periods of carcinogenic effects, possibly in the order of decades, the investigations may concern activities performed long in the past.

The regulator defines the following substances from the aromatic amine class [1 to 3] as pathogenic agents causing formally recognized occupational disease (BK) No 1301: benzidine, 2-naphthylamine, 4-aminobiphenyl, 4-chloro-o-toluidine and o-toluidine. The report focus on these substances. These aromatic amines are often known by synonyms, or are decomposition products of the azo dye class of substances.

Both substance groups are encountered in a number of sectors. The available exposure data is limited, however. This report summarizes the findings currently available for all known affected sectors and thus provides the German Social Accident Insurance Institutions with information for determining and assessing exposure. It updates the 5th and most recent edition, which was published in 2019.

The report comprises general, cross-sector and sector-specific chapters. The general chapters explain the chemical structures and support identification by listing synonyms and providing information on aromatic amines' chemical and physical properties, their toxicology and the routes by which they may enter the body. The report compiles information regarding the definition, classification, manufacture and metabolization of aromatic amines for azo dyes. This information is followed by articles on statutory provisions, for example concerning classification and limit values, prohibitions and limitations, and general information on the assessment of exposure during the procedure for investigating suspected cases of formally recognized occupational diseases (BKs).

The sector-specific chapters describe work procedures and industrial processes, identify and name products containing amines and azo dyes, also providing quantitative information on the amine content where available, and differentiate between the hazardous substances concerned according to their relevance for the procedure for investigating suspected cases of formally recognized occupational diseases (BKs). Furthermore, possible or common durations of exposure are estimated and information is provided on the possibility of skin contact. Where available, measured atmospheric concentrations and values in biological material are stated. The report concludes with articles on background exposure, analysis and statistical data for BK No. 1301.

The information collated in the BK Report is intended to speed up the procedures for investigations of suspected cases and to assure that assessments are performed uniformly. The explanations are based on the guidance document for determining and assessing exposure in investigations of suspected cases of occupational disease, issued by the German Social Accident Insurance (DGUV) [4].

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung ... 10

2 Allgemeine Informationen zu aromatischen Aminen ... 11

2.1 Struktur und Eigenschaften ... 11

2.2 Aufnahmewege und Toxikologie aromatischer Amine ... 12

2.3 Die „BK 1301-Matrix“ ... 14

3 Allgemeine Informationen zu Azofarbstoffen ... 16

3.1 Struktur und Eigenschaften ... 16

3.2 Einteilung und Bezeichnung von Azofarbstoffen ... 16

3.3 Herstellung von Azofarbstoffen ... 17

3.4 Abbau von Azofarbstoffen zu aromatischen Aminen ... 18

3.5 Hautgängigkeit und Bioverfügbarkeit von Azofarbstoffen ... 19

3.6 Vermarktung krebserzeugender Azofarbstoffe ... 20

3.7 Azopigmente ... 20

4 Gesetzliche Regelungen ... 23

4.1 Gesetzliche Regelungen zu aromatischen Aminen ... 23

4.2 Gesetzliche Regelungen zu Azofarbstoffen ... 31

5 Allgemeine Informationen zur Ermittlung der Einwirkung ... 34

5.1 Einleitung ... 34

5.2 Einwirkungsdaten ... 34

5.3 Ermittlung der Einwirkung ... 34

5.4 Hintergrundbelastung ... 35

5.5 Allgemeine Vorbemerkungen zu den Kapiteln 6 bis 22 ... 35

6 Chemische Industrie – Herstellung, und Verarbeitung ausgewählter aromatischer Amine ... 37

6.1 BK-relevante aromatische Amine ... 37

6.2 Nicht BK-relevante aromatische Amine der Kategorie 1B ... 38

6.3 Nicht BK-Relevante aromatische Amine der Kategorie 2 ... 44

7 Synthetische organische Farbmittel 49
7.1 Grundlagen 49
7.2 Herstellung organischer Farbmittel 51
7.3 Verwendung hydrophiler Azofarbstoffe 61
7.4 Verwendung lipophiler Azofarbstoffe 61
7.5 Azofarbmittel in der DDR 64

8 Gummiindustrie 65
8.1 Aromatische Amine als Alterungsschutz- und Antioxidationsmittel 66
8.2 Aromatische Amine als Vernetzer und Vulkanisationsbeschleuniger 68
8.3 Ermittlung der Einwirkung 69

9 Kohle, Erdöl, Holz und Folgeprodukte 73
9.1 Steinkohle 73
9.2 Braunkohle 78
9.3 Bitumen 79
9.4 Holz 79

10 Bauindustrie 80
10.1 Dachdecken und Bauwerksisolierung 80
10.2 Korrosionsschutz und Stahlwasserbau 83
10.3 Feuerungsbau 85
10.4 Malerhandwerk 88
10.5 Holzschutz 96
10.6 Schornsteinfegerhandwerk 98
10.7 Kampfmittelbeseitigung und Sanierung von Rüstungsaltlasten 99
10.8 Parkettleger-Handwerk 104
10.9 Straßenbau 105
10.10 Inertol 109
10.11 Fliesenleger-Handwerk 110
10.12 Säureschutzbau, Betonsanierung und Beschichtungsarbeiten 111
10.13 Teer-Altmaterial 112

11 Schreiner- und Tischlerhandwerk 113

11.1 Einleitung 113

11.2 Holzbeizen – Inhaltsstoffe, Rezepturen, Verarbeitung 113

11.3 Holzbeizen – Einwirkungsbeschreibung 116

12 Metallindustrie 118

12.1 Gießereien 118

12.2 Rissprüfungen im Farbeindringverfahren 121

12.3 Schweißen und thermisches Schneiden 123

12.4 Industrielackierung 123

12.5 Tätigkeiten mit Mineralölprodukten und synthetischen Schmierstoffen 125

12.6 Wartung und Reparatur von Kraftfahrzeugen (Kfz) 130

12.7 Aluminiumherstellung nach dem Söderberg-Verfahren 134

13 Textil- und Bekleidungsfertigung 135

13.1 Textilveredelungsindustrie (Färberei, Druckerei) 135

13.2 Textilreinigung/Kleiderfärberei 142

13.3 Kürschnerhandwerk und Pelzveredlung 142

13.4 Schuhbranche 143

14 Druckindustrie 145

14.1 Einleitung 145

14.2 Druckverfahren und deren Farbsysteme 145

14.3 Pigmente in Druckfarben – Gesamtschau 146

14.4 Pigmente in Druckfarben auf der Basis von Aminen der Kategorie 1A oder 1B 146

14.5 Gesetzliche Grundlagen für spezielle Anwendungen 147

14.6 Echtheit und Stabilität von Pigmenten 147

14.7 Vorkommen aromatischer Amine in Hilfsstoffen in der Druckindustrie 148

14.8 Zusammenfassung 149

15 Lederindustrie 150

15.1 Leder und Rauchwaren 150

15.2 Holzbeizen in der Polstermöbelindustrie 152

15.4 Arbeitsplatzmessungen 153

16 Friseurhandwerk ... 154

16.1 Verwendung aromatischer Amine in Friseurchemikalien ... 154

16.2 Arbeitstechnische Rahmenbedingungen und Einwirkung beim Umgang mit Haarfärbemitteln, die aromatische Amine enthalten ... 155

16.3 Bewertung der beruflichen Einwirkung durch Haarfarben ... 157

16.4 Vorgehensweise im Falle von Berufskrankheiten-Verfahren bei Tätigen im Friseurhandwerk ... 157

17 Feuerfestindustrie ... 158

17.1 Feuerfestmaterialien ... 158

17.2 Produktion von Feuerfestmaterialien ... 158

17.3 Teer- und teerpechgebundene Feuerfestmaterialien ... 158

18 Kunststofftechnik ... 160

18.1 Härter für Epoxidharze und Klebstoffe ... 160

18.2 Thermische Be- und Verarbeitung von Kunststoffen („Spritzgießen“) ... 160

18.3 Dentaltechnik – Dentalkunststoffe ... 161

19 Gastronomiebetriebe ... 162

20 Lebensmittel ... 163

20.1 Verwendung von Azofarbstoffen ... 164

20.2 Der Räucherprozess ... 168

20.3 Das Fasspichen ... 168

21 Pflanzenschutzmittel ... 169

21.1 Allgemeines ... 169

21.2 Chemische Pflanzenschutzmittel und aromatische Amine ... 169

22 Labortätigkeiten ... 170

22.1 Allgemeines ... 170

22.2 Tätigkeiten in der Qualitäts- und Wareneingangskontrolle ... 171

22.3 Tätigkeiten in Prüflaboratorien ... 172

22.4 Tätigkeiten mit Azofarbstoffen als Indikator in der Analytik ... 174

22.5 Tätigkeiten in Forschungs- und Entwicklungslaboren ... 174

22.6 Labortätigkeiten im Rahmen der Berufs- und Hochschulausbildung ... 175
22.7 Tätigkeiten im medizinischen Labor ... 178
22.8 Tätigkeiten in der Pathologie, Zytologie und Histologie ... 179

23 Literaturverzeichnis ... 181

24 Anhang ... 197

24.1 Synonyme Bezeichnungen und physikalische Daten für krebserzeugende aromatische Amine ... 197
24.2 DDR-Produkte mit krebserzeugenden aromatischen Aminen ... 208
24.3 Hintergrundbelastung – Aromatische Amine in verschiedenen Untersuchungsmedien ... 209
24.4 Analytik ... 209
24.5 Statistische Daten der Berufskrankheitsfälle ... 212

25 Hinweise zur 6. Auflage ... 216

26 Autorinnen und Autoren ... 217

1 Einleitung

Aromatische Amine gehören zu einer Substanzklasse, die eine Vielzahl von Einzelverbindungen umfasst. Zudem bilden sich verschiedene aromatische Amine als Spaltprodukte anderer Substanzklassen wie Azoverbindungen. Das kanzerogene Potenzial von aromatischen Aminen ist lange bekannt.

„Schleimhautveränderungen, Krebs oder andere Neubildungen der Harnwege durch aromatische Amine“ können seit 1937 als Berufskrankheit (BK) anerkannt werden, heute unter der BK-Nr. 1301.

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, Krebs der Harnwege auszulösen.

Nach der wissenschaftlichen Stellungnahme aus dem Jahr 2016 [3] gelten auch Azofarbstoffe, aus denen humankanzerogene aromatische Amine freigesetzt werden können, als Einwirkungen im Sinne der BK-Nr. 1301. Azofarbstoffe selbst haben keine krebserzeugende Wirkung, können aber 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 [5]. Für die BK-Nr. 1301 sind daher nur die Azofarbstoffe von Relevanz, die eines der fünf oben genannten aromatischen Amine abspalten können.

Darüber hinaus sind laut der zuvor genannten wissenschaftlichen Stellungnahme auch Tätigkeiten in der Auramin-Herstellung sowie die Einwirkung permanenter Haarfärbemittel vor dem Jahr 1977 unter bestimmten Voraussetzungen geeignet, Krebs der Harnwege zu verursachen [3].

Derzeit (Stand: Januar 2025) sind in Deutschland durch gesetzliche Vorschriften wie die CLP-Verordnung[1] und die Technische Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 905 [6] die vier aromatische Amine Benzidin, 2-Naphthylamin, 4-Aminobiphenyl und 4-Chlor-o-toluidin als krebserzeugend für den Menschen (K1A) eingestuft. Mehr als 20 weitere Amine fallen in die Kategorie K1B (krebserzeugend im Tierversuch). Davon ist nur für o-Toluidin belegt, dass es Krebserkrankungen der Harnwege verursachen kann. Darüber hinaus gilt eine Reihe von aromatischen Aminen als krebsverdächtig (K2).

Die in den einzelnen Kapiteln dieses Reports verwendeten Kategorien der Einstufungen beziehen sich auf die nach der CLP-Verordnung (2024) geltenden Kriterien (siehe dazu auch Kapitel 4.1.1, Kategorien 1A; 1B bzw. 2), sofern keine anderen spezifischen Angaben im Einzelnen genannt sind.

Als krebserzeugend eingestufte aromatische Amine wurden bzw. werden in verschiedenen Branchen verwendet, z. B. in der chemischen Industrie als Vorläufersubstanzen zur Herstellung von Azofarbstoffen oder Isocyanaten bzw. Polyurethanen, in Friseurchemikalien oder als Alterungsschutzmittel. 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. Azofarbstoffe werden beispielsweise auch heute noch zur Einfärbung steuerlich begünstigter Mineralöle verwendet.

Neben der krebserzeugenden Wirkung können aromatische Amine auch weitere gesundheitsschädliche Wirkungen aufweisen. Dazu zählen irritative und entzündliche Prozesse an den Harnwegen, Hauterkrankungen, asthmatische Erkrankungen oder die unter der BK-Nr. 1304 erfassten „Erkrankungen durch Nitro- oder Aminoverbindungen des Benzols oder seiner Homologen oder ihrer Abkömmlinge“ [7].

Der Fokus dieses Reports liegt auf Einwirkungen im Sinne der BK-Nr. 1301 und bezieht sich auf diejenigen Substanzen, die an den Harnwegen Krebs, entsprechende Vorläuferläsionen und gutartige Neubildungen auslösen können. Er fasst die derzeit dem Arbeitskreis vorliegenden Erkenntnisse zu krebserzeugenden aromatischen Aminen für alle bekannten betroffenen Branchen zusammen. Dabei werden bewusst alle bekannten Informationen zum Einsatz aromatischer Amine zusammengetragen, um die Qualität der Ermittlung zu sichern und auch bei möglichen zukünftigen Änderungen in der Einstufung der Kanzerogenität weiterer Stoffe ein entsprechendes Wissenskompendium vorzuhalten.

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]. Eine Begutachtungsempfehlung in Bezug auf das Krankheitsbild der BK-Nr. 1301 ist derzeit in Vorbereitung.

1 Die Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (CLP) ist eine EU-Chemikalienverordnung, die am 20. Januar 2009 in Kraft trat. CLP steht für Classification, Labelling and Packaging, also für die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen.

2 Allgemeine Informationen zu aromatischen Aminen

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. in Kokereien oder beim Rauchen von Zigaretten) ungewollt gebildet werden. Aromatische Amine sind daher unter anderem Bestandteil von Teerprodukten (siehe Kapitel 9).

2.1 Struktur und Eigenschaften

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 1**).

Ist der Stickstoff direkt an einen aromatischen Ring gebunden, spricht man von aromatischen Aminen [8]. Einfachster Vertreter ist Anilin, ein weiteres Beispiel ist 2-Naphthylamin (**Abbildung 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-Phenylenbis(methylamin) (Synonym: Xylylendiamin), das in Härtern für Epoxidharze eingesetzt wird (**Abbildung 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 4**).

Da die eingestuften aromatischen Amine häufig mehrere funktionelle Gruppen aufweisen, sind in vielen Fällen mehrere synonyme Bezeichnungen in Gebrauch. Eine entsprechende Übersicht ist in Anhang 24.1 zu finden.

Bei der Mehrzahl der aromatischen Amine handelt es sich um Feststoffe. Anilin, m-Toluidin, N-Methylanilin und N,N-Dimethylanilin sowie die als krebserzeugend eingestuften Stoffe 2-Methoxyanilin und o-Toluidin sind unter Normalbedingungen flüssig. Physikalische Daten der als krebserzeugend eingestuften Amine (K1A und K1B) finden sich in Anhang 24.1.

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

Abbildung 1:
Allgemeine Struktur von Aminen

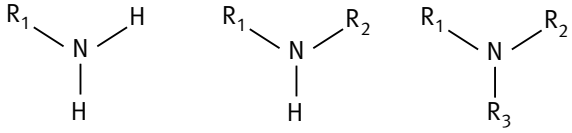


Abbildung 2:
Beispiele aromatischer Amine

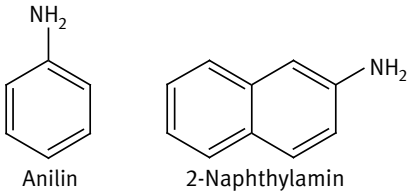


Abbildung 3:
Beispiele für aliphatische Amine mit aromatischen Strukturelementen

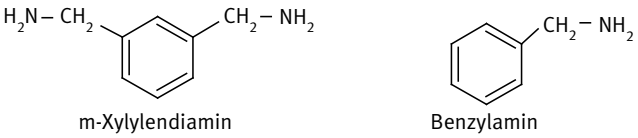
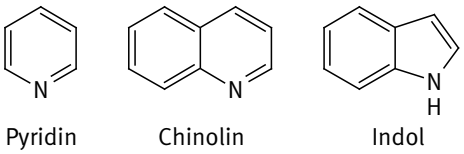


Abbildung 4:
Beispiele für aromatische Heterocyclen



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 Anhang 24.1, „H“-Einstufung gemäß Gefahrstoffliste 2023 [9]).

Primäre aromatische Amine können durch Azokupplung in Azoverbindungen überführt werden (**Abbildung 5**).

Zu den wirtschaftlich bedeutsamen Azoverbindungen gehören Azofarbmittel, die in Azofarbstoffe und Azopigmente unterteilt werden. Aus Azofarbstoffen können im Gegensatz zu Pigmenten auf der Haut und im menschlichen Körper reduktiv aromatische Amine abgespalten werden (siehe Kapitel 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 [10].

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 Kapitel 10.7).

2.2 Aufnahmewege und Toxikologie aromatischer Amine

2.2.1 Aufnahmewege

Aromatische Amine können am Arbeitsplatz generell sowohl über die Atemwege (in Form von Staub, Dampf oder Aerosolen) als auch über die Haut aufgenommen werden. Der Aufnahmegrad in den Organismus bzw. die Bioverfügbarkeit aromatischer Amine ist nicht einheitlich. So wird die Aufnahme neben den physiko-chemischen Eigenschaften des jeweiligen aromatischen Amins insbesondere auch durch die spezifischen Arbeitsplatzbedingungen und individuelle Faktoren beeinflusst [5]. Dazu zählen beispielhaft die Arbeitsschwere, der Hautzustand, das Trägermedium bei Exposition und die hygienischen Bedingungen am Arbeitsplatz, u. a. funktionierende Arbeitsschutzvorrichtungen technischer oder persönlicher Art. Entsprechend zeigen Untersuchungen, dass derzeit zur Verfügung stehende mathematische Modelle nicht in der Lage sind, Penetrations- und Aufnahmeraten von aromatischen Aminen auch tatsächlich vorherzusagen [11, 12]. Zusätzlich bildet die Haut für viele Stoffe ein Depot, aus

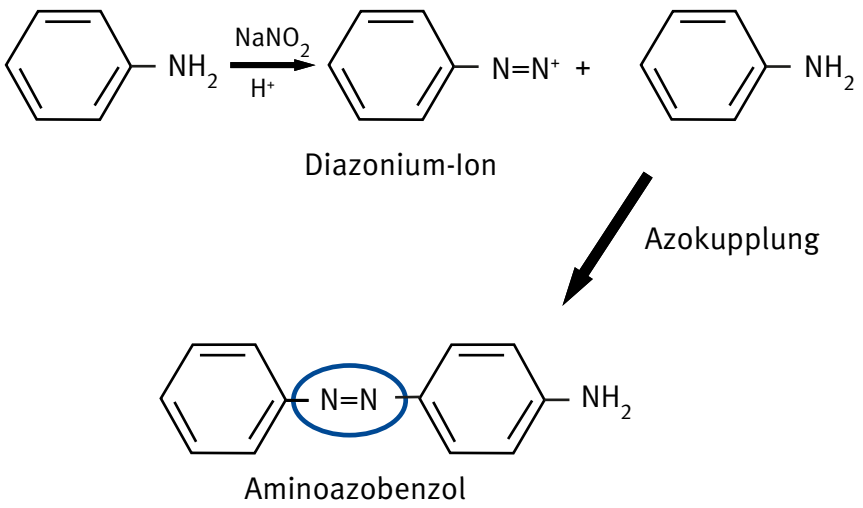


Abbildung 5:
Bildung von Azoverbindungen aus primären aromatischen Aminen

dem die Resorption auch noch nach der Exposition stattfindet [5]. Dies konnte unter anderem auch spezifisch für N-Phenyl-2-Naphthylamin gezeigt werden [13, 14].

Die perkutane Aufnahme kann bei aromatischen Aminen entscheidend zur inneren Exposition der Beschäftigten beitragen. Entsprechend tragen alle für den Menschen erwiesenermaßen krebserzeugenden aromatischen Amine inklusive derjenigen mit Relevanz für eine Berufskrankheit der Nr. 1301 eine H-Markierung („hautresorptiv“). Diese Markierung erfolgt dann, wenn durch den Beitrag der dermalen Exposition die Einhaltung des Luftgrenzwerts alleine nicht mehr vor den für die Festlegung des Grenzwerts maßgeblichen gesundheitlichen Schäden schützt [5, 15, 16].

Spezifische qualitative und quantitative Daten zur Hautresorption bei menschlicher Haut liegen unter anderem zu 2-Naphthylamin, o-Toluidin, N-Phenyl-2-naphthylamin, Anilin und 4,4´-Methylendianilin vor [17, 18]. Dabei wurde die perkutane Resorption einzelner Amine auch unter verschiedenen Bedingungen untersucht, unter anderem ihrer Verwendung in Schmiermitteln [14] und in Formulierungen zur Gummituchregenerierung in der Druckindustrie [13]. Auch zeigen Untersuchungen, dass die Aufnahme aromatischer Amine vom Hautzustand und der Verwendung von Pflegeprodukten beeinflusst werden kann [19 bis 21].

2.2.2 Toxikologie

Spezifische akut toxische Wirkungen (unter anderem die Bildung von Methämoglobin) und chronische Wirkungen (unter anderem Krebs) stehen im Vordergrund des Wirkungsspektrums aromatischer Amine. Es gibt keine festen Struktur-Wirkungsbeziehungen, die es erlauben würden, auf Basis bestimmter struktureller oder physiko-chemischer Eigenschaften auch auf die Art und das Ausmaß der jeweiligen toxischen Wirkung schließen zu können. Jedoch kann orientierend zwischen den toxischen Wirkungen monozyklischer und bizyklischer aromatischer Amine unterschieden werden [22].

Monozyklische aromatische Amine (z. B. o-Toluidin) wirken generell nur schwach genotoxisch und mutagen (d. h. erbgutverändernd). Akut-toxische Effekte wie toxische Gewebsveränderungen und irritative und entzündliche Effekte stehen im Vordergrund ihrer Wirkung. Die Bildung von N-Hydroxylaminen im Stoffwechsel und die Freisetzung von Eisen im Zuge der Methämoglobinbildung und des Erythrozytenabbaus und damit in dessen Folge die Lipidperoxidation (oxidativer Stress) sind hauptursächlich für die schwache Genotoxizität und die toxischen Gewebsveränderungen. Deren Auftreten ist jedoch regelhaft mit der Schädigung typischer Zielorgane wie der Milz, Leber und Niere verknüpft. Entsprechend wird diesen Effekten – insbesondere im Tierversuch – eine wichtige Rolle im Sinne einer proliferationssteigernden (d. h. Zellteilungssteigernden) und damit krebsfördernden Wirkung zugewiesen (Tumorpromotion) [22 bis 24].

Im Gegensatz dazu ist die krebserzeugende Wirkung bizyklischer aromatischer Amine (z. B. 4-Aminobiphenyl) deutlich stärker auf ihre ausgeprägte erbgutverändernde (mutagene) Wirkung zurückzuführen und damit im Sinne einer direkt krebsauslösenden Wirkung zu interpretieren (Tumorinitiation) [25 bis 28]. Insgesamt ist die Wahrscheinlichkeit, beim Menschen Krebs zu verursachen, für bizyklische aromatische Amine damit als höher anzusehen als für monozyklische aromatische Amine.

Trotz unterschiedlicher Wirkmechanismen ist eine Organotropie in der krebserzeugenden Wirkung aromatischer Amine erkennbar. Beim Menschen steht die Harnblase als Zielorgan im Vordergrund. Bereits 1895 berichtete Ludwig Rehn im Rahmen seiner betriebsärztlichen Tätigkeit für die Chemiefabrik Griesheim am Main erste Fälle von Harnblasenkrebs bei Beschäftigten in der Produktion von Teerfarbstoffen bzw. Anilinfarben [29]. In den folgenden Jahrzehnten zeigte eine Vielzahl epidemiologischer Studien, dass ausgewählte Vertreter aus der Gruppe der aromatischen Amine sowohl bei Rauchern wie auch bei Beschäftigten mit beruflicher Einwirkung Krebs der ableitenden Harnwege verursachen können [25, 30]. Im Gegensatz dazu zeigen sich in tierexperimentellen Untersuchungen vor allem Hämangiosarkome in der Milz sowie Fibrome, Fibrosarkome, Adenome und Karzinome in der Leber [22].

Aktuell sind ca. 25 aromatische Amine als erwiesenermaßen krebserzeugend entweder beim Menschen oder im Tierversuch kategorisiert. Weitere stehen im Verdacht, krebserzeugend zu sein. Erwiesenermaßen beim Menschen krebserzeugende aromatische Amine sind unter anderem die im Merkblatt [1] und den ergänzenden wissenschaftlichen Stellungnahmen zur BK-Nr. 1301 genannten aromatischen Amine 4-Aminobiphenyl [31], 2-Naphthylamin [32], Benzidin [33], 4-Chlor-o-toluidin [34] und o-Toluidin [35].

Ausgewählte Beispiele für derzeit erwiesenermaßen im Tierversuch krebserzeugende aromatische Amine sind unter anderem 4,4′-Diaminodiphenylmethan (= Methylendianilin; MDA) und 3,3´-Dichlorbenzidin sowie 4-Chloranilin (= p-Chloranilin), 2,4-Toluylendiamin und N,N-Dimethyl-p-toluidin. Als Beispiele für im Verdacht stehende krebserzeugende aromatische Amine können unter anderem 3,3´-Diaminobenzidin und 4-Aminodiphenylamin

sowie o-, m- und p-Phenylendiamin genannt werden [5]. Es ist wichtig zu betonen, dass im Tierversuch krebserzeugende aromatische Amine sowie Verdachtsstoffe nach heutigem Kenntnisstand nicht bewertungsrelevant im Sinne einer BK-Nr. 1301 und Krebsentstehung sind. Aufgrund von Namensähnlichkeiten kommt es jedoch sehr häufig zu Verwechslungen mit den für den Menschen krebserzeugenden aromatischen Aminen und damit irrtümlicherweise zu Verdachtsanzeigen einer BK-Nr. 1301.

N-Phenyl-2-naphthylamin (P2NA, PBN) ist laut CLP-Verordnung als krebsverdächtig (K2) eingestuft und gilt als hautresorptiv [14, 36, 37]. P2NA wird nach Aufnahme in den Körper des Menschen bei Stoffwechselprozessen zu ca. 0,5 bis 1,0 % zu dem humankanzerogenen aromatischen Amin 2-Naphthylamin dephenyliert [38]. Daher wurde P2NA von der MAK-Kommission auch als krebserzeugend für den Menschen eingestuft (K1) [37] und ist für die Einwirkungsermittlung bei der BK-Nr. 1301 von Relevanz.

2.3 Die „BK 1301-Matrix“

Bei der „BK 1301-Matrix“ handelt es sich um einen Vorschlag zum medizinisch-gutachterlichen Vorgehen in Verdachtsfällen einer BK-Nr. 1301. Die expertenkonsentierte Empfehlung wurde im Rahmen der Publikation „Das beruflich bedingte Harnblasenkarzinom – Die BK 1301-Matrix als Algorithmus und Entscheidungshilfe für eine Zusammenhangsbegutachtung“ zur Diskussion gestellt [39].

Ausgangspunkt waren Unsicherheiten in Bezug auf die Frage, wann die Anerkennungsvoraussetzungen einer BK-Nr. 1301 bei Vorliegen eines entsprechenden Krankheitsbildes als erfüllt betrachtet werden können. Weder im Merkblatt zur BK-Nr. 1301 von 1963 [1], noch in den ergänzenden wissenschaftlichen Stellungnahmen des ärztlichen Sachverständigenbeirats „Berufskrankheiten“ von 2011 [2] und 2016 [3] wird eine Schwellendosis angegeben, ab der bei beruflichem Kontakt zu krebserzeugenden aromatischen Aminen und Krebserkrankungen der ableitenden Harnwege von einer hinreichenden Verursachungswahrscheinlichkeit ausgegangen werden kann, um das Vorliegen einer BK-Nr. 1301 zu bestätigen. Die epidemiologische Datenlage ist diesbezüglich zwar limitiert, gleichwohl liegen vielfältige Hinweise auf eine Dosisrelevanz bei der Krebsentstehung vor [40]. Zur fehlenden Verankerung eines Dosismaßes für die im Kontext der BK-Nr. 1301 relevanten aromatischen Amine im BK-Tatbestand kommt zusätzlich das Problem, dass sich die berufliche Einwirkung häufig nur schlecht oder gar nicht quantifizieren lässt. Aus dieser Gemengelage resultierte eine heterogene gutachterliche Beurteilungspraxis, die die Gleichbehandlung versicherter Personen erschwerte.

Vor diesem Hintergrund fand im März 2021 im Rahmen eines von der DGUV geförderten Forschungsprojekts ein Workshop der Deutschen Gesellschaft für Arbeits- und Umweltmedizin (DGAUM) statt, der die „Expositionsabschätzung für das Harnblasenkrebsrisiko durch aromatische Amine“ zum Thema hatte. Ziel war es, eine Konvention unter anderem hinsichtlich der Expositionsabschätzung und -bewertung aromatischer Amine bei Verdachtsanzeigen zur BK-Nr. 1301 zu entwickeln, mit der sich die Prozesse in Anerkennungsverfahren optimieren und standardisieren lassen [41]. Darauf aufbauend wurde von einer medizinischen Expertengruppe die „BK 1301-Matrix“ erarbeitet und 2022 publiziert [39].

Die „BK 1301-Matrix“ ist sowohl für Fälle anwendbar, in denen eine quantifizierbare berufliche Exposition ermittelt werden kann, als auch für solche, in denen dies nicht möglich ist. Voraussetzung ist das Vorliegen einer arbeitstechnisch relevanten Exposition. Eine Definition dieses Begriffes ist bisher nicht erfolgt.

2.3.1 Indikatoren der „BK 1301-Matrix“

Die einzelnen Kriterien für die Beurteilung – in der Originalpublikation als Indikatoren bezeichnet – umfassen definierte Kategorien bzw. Bereiche. Die einzelnen Indikatoren sprechen dann als Pro-Argument für oder als Kontra-Argument gegen einen Kausalzusammenhang zwischen Erkrankung und Einwirkung oder sie werden als „neutral“ bewertet. Die Indikatoren sind dabei nicht gleichwertig und es handelt sich nicht um einen Additions-Score. Es darf also keinesfalls ein einfaches Aufsummieren der Pro- und Kontra-Argumente erfolgen. Das Vorliegen eines gewichtigen Kontra-Arguments kann dazu führen, dass eine Anerkennung trotz mehrerer – dafür weniger gewichtiger – Pro-Argumente nicht empfohlen wird und umgekehrt [39, 42].

Zu den in der Matrix genannten beruflichen Indikatoren zählen neben der kumulativen Exposition („innere Dosis“) Aspekte wie Expositionszeit-, -häufigkeit und -intensität. Weitere Kriterien sind das Erkrankungsalter, die Latenzzeit zwischen Expositionsbeginn und Erstdiagnose sowie konkurrierende außerberufliche Risikofaktoren wie Tabakrauchen, bestimmte Chemotherapien oder Infektionskrankheiten der Harnwege, die für Krebsentstehung prädisponieren können.

Wird eine kumulative Expositionsdosis ausgewiesen, sind alle weiteren beruflichen Indikatoren darin bereits

enthalten. Daher dürfen diese in solchen Fällen nicht nochmals zusätzlich für die Beurteilung herangezogen werden [42].

Für die kumulative „innere Belastung“ durch die krebserzeugenden aromatischen Amine 4-Aminobiphenyl, 2-Naphthylamin und o-Toluidin wurden Dosisbereiche definiert, die als Pro- oder Kontra-Argumente bei der Zusammenhangsbeurteilung gewertet werden (**Tabelle 1**). Die seinerzeit von Weiss et al. abgeleiteten Dosisbereiche fließen dabei ein und stellen jeweils die Schwelle für ein starkes Pro-Argument dar [40]. Für die im Rahmen der BK-Nr. 1301 ebenfalls relevanten aromatischen Amine Benzidin und 4-Chlor-o-Toluidin sieht die „BK 1301-Matrix“ hingegen keine Dosisbereiche vor.

Im Gegensatz hierzu wird die Expositionsintensität in die vier folgenden Kategorien eingeteilt: sehr gering, gering, mittel und hoch. Der Begriff Expositionsintensität ist in der Publikation [39] nicht näher definiert und unterliegt damit sehr stark subjektiver Einschätzung. Objektive Bewertungskriterien liegen derzeit nicht vor [42]. Einen Einfluss auf die Expositionsintensität haben z. B. die benetzte Hautfläche, die Form der Einwirkung (Staub, Flüssigkeit, Sprühnebel), das Expositionsmedium (Fett, Lösemittel etc.) oder der Gehalt an relevantem Inhaltsstoff in einem Gemisch. Auch das unterschiedliche kanzerogene Potenzial der aromatischen Amine ist zu berücksichtigen.

2.3.2 Anwendung der „BK 1301-Matrix“

Mit der „BK 1301-Matrix“ steht erstmals eine konsentierte Entscheidungshilfe für die Zusammenhangsbegutachtung in Verfahren zur BK-Nr. 1301 zur Verfügung. Für die optimale Anwendung der Matrix sind Weiterentwicklungen und Präzisierungen notwendig. Das Modell stellt einen wesentlichen Ausgangspunkt für die Erarbeitung einer Begutachtungsempfehlung zur BK-Nr. 1301 dar. Rechtsverbindlich ist die „BK 1301-Matrix“ als zur Diskussion gestellte Expertenempfehlung jedoch nicht.

Für die medizinische Begutachtung ist es hilfreich, wenn sich die Expositionshöhe oder die kumulative Dosis – z. B. auf Basis von Erfahrungswerten – quantitativ einschätzen oder zumindest eingrenzen lässt. Die genaue arbeitsanamnestische Erhebung und anschließende Beschreibung der Einwirkungsmodalitäten sind von großer Bedeutung. Dies gilt besonders für Fälle, in denen keine Quantifizierung möglich ist [4].

Tabelle 1:
Dosisbereiche für die kumulative „innere Belastung“ durch krebserzeugende aromatische Amine und deren Wertung in der „BK 1301- Matrix“ als Argumente für oder gegen einen Kausalzusammenhang zwischen Erkrankung und Einwirkung

Aromatisches Amin	Dosisbereiche
o-Toluidin:	< 3 000 mg (schwaches Kontra-Argument) 3 000 bis 30 000 mg (schwaches Pro-Argument) > 30 000 mg (starkes Pro-Argument)
2-Naphthylamin und 4-Aminobiphenyl:	< 0,5 mg (schwaches Kontra-Argument) 0,5 bis 6 mg (schwaches Pro-Argument) > 6 mg (starkes Pro-Argument)

3 Allgemeine Informationen zu Azofarbstoffen

Aus Azofarbstoffen können unter bestimmten Bedingungen aromatische Amine abgespalten werden [3] (siehe Abschnitt 3.4). Im Folgenden sollen deshalb diese Azofarbstoffe näher erläutert werden.

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 [43] Schon bald darauf hat die Farbenindustrie weitere Azofarbstoffe synthetisiert, wie das Kongorot im Jahre 1884.

3.1 Struktur und Eigenschaften

Organische farbgebende Substanzen (Farbmittel, siehe Kapitel 7), die zur Gruppe der Azofarbmittel gezählt werden, sind charakterisiert durch das Vorliegen von mindestens einem N = N-Strukturelement (Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung) der Azogruppe (**Abbildung 6**), das 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 (siehe Abschnitt 7.1) [44].

Azofarbmittel mit einer, zwei, drei, vier usw. Azogruppen bezeichnet man auch als Mono-, Dis-, Tris-, Tetrakisazofarbstoffe bzw. -azopigmente usw. 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 (siehe Abbildung 6).

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 Einteilung und Bezeichnung von Azofarbstoffen

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

Um Azofarbstoffe und andere Farbstoffe im Sprachgebrauch einfacher handhaben und eindeutig identifizieren zu können, wurde der Colour Index (C.I.) entwickelt (siehe Abschnitt 7.1) [45]. Der Colour Index vergibt für jedes Farbmittel mit der gleichen chemischen Struktur, unabhängig von ggf. unterschiedlichen Handelsnamen, einen Colour-Index-Namen (C.I. Generic Name). Jedes Farbmittel mit bekannter Struktur erhält außerdem eine fünfstellige C.I. Constitution Number (siehe Abschnitt 7.1.1). Die ersten beiden Ziffern geben den Hinweis, welcher Farbstoffgruppe der betreffende Farbstoff zuzuordnen ist. Azofarbstoffe lassen sich an den Zahlen von 11 000 bis 36 999 erkennen.

3.2.1 Azofarbstofftypen

Im Colour Index 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. Azofarbstoffe können folgenden Farbstofftypen angehören (siehe Kapitel 7.1, Abbildung 10):

1. Basic Dyes (Basenfarbstoffe, besitzen basische oder kationische Gruppen),
2. Acid Dyes (Säurefarbstoffe, besitzen saure oder anionische Gruppen),
3. Mordant Dyes (Beizenfarbstoffe, insbesondere zum Färben von Textilien),
4. Direct Dyes (Direktfarbstoffe, sog. Substantivfarbstoffe),

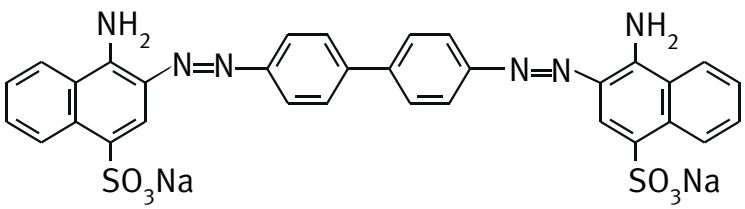


Abbildung 6:
Strukturformel des Azofarbstoffs C.I. Direct Red 28

5. Reactive Dyes (Reaktivfarbstoffe, enthalten Molekülgruppen, die an textile Fasermaterialien binden),
6. Disperse Dyes (Dispersionsfarbstoffe),
7. Solvent Dyes (Lösungsfarbstoffe; löslich in Lösungsmitteln, meist unlöslich in Wasser),
8. Azoic Diazo Components (Diazoniumsalze),
9. Leather Dyes (Lederfarbstoffe).

Unter der Bezeichnung Food Dyes werden Farbstoffe verschiedener Farbstofftypen zusammengefasst. Dabei handelt es sich um Farbstoffe von besonderer Reinheit, die zum Einfärben von Lebensmitteln verwendet werden (siehe Kapitel 20.1).

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. 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 [43, 46] Azofarbstoffe lassen sich demnach – schematisch betrachtet – durch reaktive Verknüpfung einer Diazokomponente mit einer Kupplungskomponente synthetisieren (siehe Abbildung 5).

Als Diazokomponenten sind aromatische Amine mit ein oder 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 Diazozwischenstufen 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 – NO_2, die Sulfonsäuregruppe – SO_3H, die Methylgruppe – CH_3, die Methoxygruppe – OCH_3 oder ein Chloratom – 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 – NH_2, die Carbonsäuregruppe – COOH, die Sulfonsäuregruppe – SO_3H, die Methylgruppe – CH_3, die Hydroxylgruppe – OH oder ein Chloratom – 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, 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 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 dem Azofarbstoff im Zusammenspiel mit den Azobindungen 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 [43]. Auch alle anderen farbigen, im Anwendungsmedium praktisch unlöslichen Azoverbindungen zählen zu den Azopigmenten.

Konkrete Informationen zur Herstellung verschiedener Azofarbstoffe finden sich in Abschnitt 7.2.

3.4 Abbau von Azofarbstoffen zu aromatischen Aminen

Eine Spaltung der Azogruppe kann sowohl auf chemischem Wege, beispielsweise mit Zink/Salzsäure oder Natriumdithionit, als auch durch Bakterien oder Enzymsysteme erfolgen (**Abbildung 7**). 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.

Verstoffwechselung von Solvent Red 19

Durch reduktive Azospaltung von Solvent Red 19 entsteht 4-Aminoazobenzol (K1B), das teilweise weiter in Anilin (K2) und 1,4-Diaminobenzol (nicht krebserzeugend) gespalten werden kann (Abbildung 8). Darüber hinaus kann das nicht als krebserzeugend eingestufte 1-Amino-2-Ethylaminonaphthalin freigesetzt werden (**Abbildung 8**). Eine weitere Verstoffwechselung von 1-Amino-2-Ethylaminonaphthalin zu 1,2-Diaminonaphthalin (K2) lässt sich nicht belegen. Hinweise auf eine Freisetzung von 2-Naphthylamin (K1A) gibt es nicht.

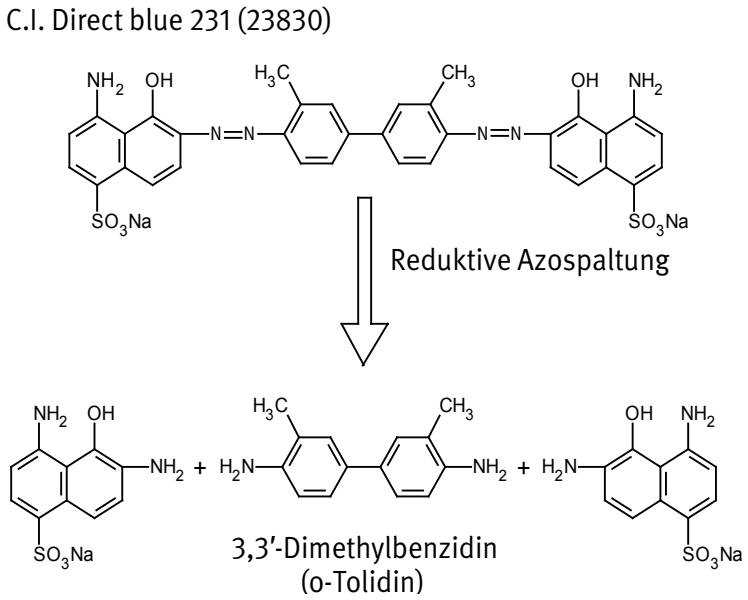


Abbildung 7:
Abbau von Azofarbstoffen durch reduktive Spaltung der Azobindung

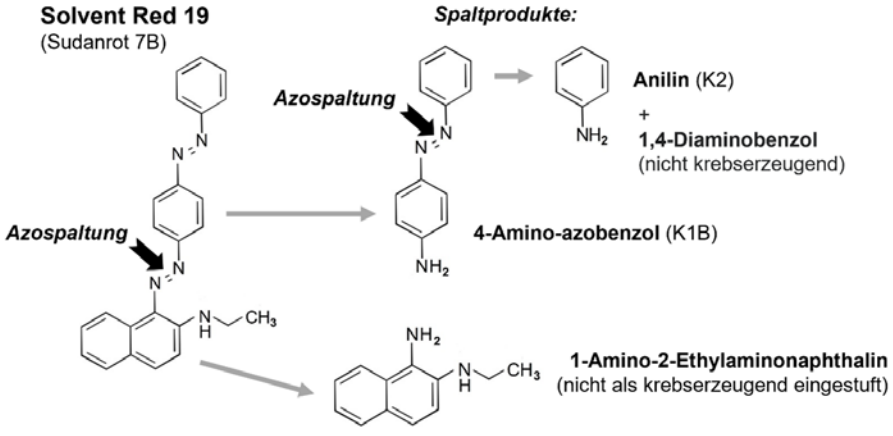


Abbildung 8:
Abspaltung aromatischer Amine von Solvent Red 19 (Sudanrot 7B)

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. in Fett und in organischen Lösemitteln lösliche) 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 müssen dagegen erst unverändert aufgenommen werden, bevor sie im Körper für die Verstoffwechselung zur Verfügung stehen. Erste Forschungsergebnisse zur dermalen Penetration von Solvent Red 24 durch Schweinehaut zeigten, dass diese Substanz – im Vergleich zu primären Aminen – in äußerst geringen Mengen intakt die Haut durchdringt. Die Penetration verlief aufgrund des lipophilen Charakters sehr langsam und war deutlich abhängig von der Azofarbstoffkonzentration und dem Applikationsmedium [47]. Selbst nach einer 72-stündigen dermalen Exposition penetrierte das applizierte Solvent Red 24 frühestens nach 30 Stunden durch die Haut [48], sodass von einer geringen Penetrationsgeschwindigkeit und -rate ausgegangen werden kann.

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 unter anderem auch in der Haut, allerspätestens in der Leber, reduktiv zu freien aromatischen Aminen gespalten. Wie hoch der Anteil von aufgenommenen Azofarbstoffen ist, der tatsächlich im Körper zu aromatischen Aminen metabolisiert wird, ist nicht bekannt. Selbst wenn man eine 100%ige Verstoffwechselung unterstellt, könnte maximal der dem Molekulargewicht entsprechende Anteil Amin freigesetzt werden.

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 [49 bis 51].

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

Im Vergleich zum Nager besitzt der Mensch eine Haut mit einer schlechteren Permeabilität des unveränderten wasserlöslichen Azofarbstoffes. Untersuchungen zeigen, dass lösliche Azofarbstoffe auf der Haut durch bakterielle bzw. enzymatische Spaltung der Azobindung in lösliche, größtenteils polare Metaboliten (unter anderem 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, unter anderem in Ähnlichkeit zu granulären biobeständigen Stäuben.

Allgemeine Aussagen darüber, welche Mengen an aromatischen Aminen nach dermaler oder inhalativer Einwirkung durch Azofarbstoffe aufgenommen oder im Körper durch

reduktive Spaltung gebildet werden, sind aufgrund fehlender systematischer Untersuchungen nach dem derzeitigen wissenschaftlichen Kenntnisstand nicht möglich.

3.6 Vermarktung krebserzeugender Azofarbstoffe

Im Allgemeinen dienen Azofarbstoffe beispielsweise zur Einfärbung von Textilien, Leder, Papier, Holz, Lebensmitteln, Kosmetika und Mineralölprodukten. Informationen zur Verwendung von Azofarbstoffen finden sich in den Abschnitten 7.3 und 7.4 sowie in den branchenbezogenen Kapiteln dieses Reports.

Die Farbenindustrie hat der Erkenntnis über die krebserzeugende Wirkung bestimmter aromatischer Amine frühzeitig Rechnung getragen und auf deren Verwendung verzichtet. So wurde 2-Naphthylamin bis 1960 [52] 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 [53]. Azofarbstoffe auf der Basis von Benzidin hat die chemische Industrie in der BRD nur bis 1971 hergestellt oder vermarktet [54, 55]. 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 [56]. Somit haben sich auch namhafte internationale Farbstoffhersteller der Vorgehensweise der deutschen Unternehmen angeschlossen.

In den Jahren nach 1971 wurden weitere aromatische Amine von der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (MAK-Kommission) als krebserzeugend eingestuft. Da die nach 1971 neu eingestuften Amine natürlich ebenfalls aus Azofarbstoffen freigesetzt werden konnten, wurden auch nach 1971 in der BRD nach heutigen Erkenntnissen als krebserzeugend anzusehende Azofarbstoffe hergestellt oder vermarktet. Ihre Herstellung wurde jedoch in der BRD sukzessive eingestellt, da sie in der Regel durch Azofarbstoffe ersetzt werden konnten, die keine krebserzeugenden Amine freisetzen. So stellten die großen deutschen Farbstoffhersteller 1990 keine Textilfarbstoffe mehr her, die zu diesem Zeitpunkt als krebserzeugend (MAK A1 und A2) eingestufte aromatische Amine freisetzen konnten [55].

Die in der ehemaligen Industrievereinigung Farbstoffe und organische Pigmente (IFOP) im Verband der chemischen Industrie e. V. (VCI) in Deutschland vertretenen Unternehmen hatten seinerzeit entsprechend den wissenschaftlichen Erkenntnissen reagiert. Sie stellen die unter das Verwendungsverbot der TRGS 614 „Verwendungsbeschränkungen für Azofarbstoffe, die in krebserzeugende aromatische Amine gespalten werden können“ fallenden Azofarbstoffe nicht mehr her und vermarkten diese auch nicht [57].

Auf dem Weltmarkt sind auch heutzutage noch Azofarbstoffe erhältlich, die krebserzeugende 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 Produkte (z. B. Schmierstoffe) bzw. 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 [58] oder zur Einfärbung von Mineralölprodukten verwendet (siehe Kapitel 7).

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-toluidin als Synthesebaustein sind nur sechs Azopigmente bekannt, von denen nach 1945 nur vier in Deutschland produziert wurden (siehe Kapitel 7).

Die benötigte Unlöslichkeit wird bei der Herstellung der Azopigmente erreicht durch den Ausschluss löslich machender Gruppen, durch Metallkomplexbildung und 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 [43].

Azopigmente und andere Pigmente werden von den Herstellern nach dem C.I. katalogisiert. Der C.I.-Name beginnt mit dem Begriff „Pigment“, dem der Name der Farbe

dieses Pigments und eine individuelle Zahl angefügt wird, z. B. Pigment Red 41 (siehe Abschnitt 7.1).

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

- Monoazogelb- und -orangepigmente
- Disazopigmente
- ß-Naphthol-Pigmente
- Naphthol-AS-Pigmente
- verlackte Azopigmente
- Benzimidazolon-Pigmente
- Disazokondensations-Pigmente
- Metallkomplex-Pigmente.

Die Azopigmentklassen können jeweils noch in Azopigmentgruppen unterteilt sein. In der Praxis spielen bei der Auswahl eines geeigneten Azopigments die Parameter Farbstärke, Licht- und Wetterechtheit, Rekristallisation und Thermostabilität eine wichtige Rolle.

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

3.7.1 Freisetzung von aromatischen Aminen

Der Verband 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 Anhang 24.4.2 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 [59]. 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 9**) 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 [60]. Bei der Extraktion der thermisch behandelten Polymere wurde unter den Zersetzungsprodukten der

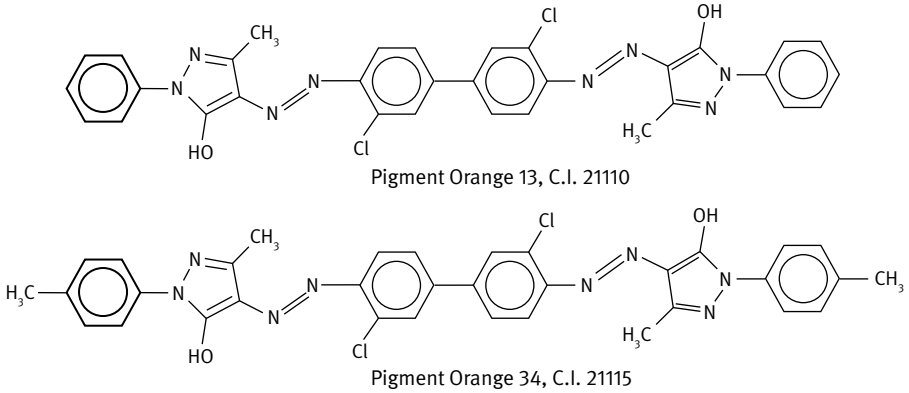


Abbildung 9:
Struktur von Pigment Orange 13 und Pigment Orange 34

korrespondierende Monoazofarbstoff gefunden. Bedingt durch die erhöhte Löslichkeit der Zersetzungsprodukte besteht die Möglichkeit, dass diese ausbluten oder ausblühen.

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

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

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

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 eingestuften Amine maximal 10 ppm als Gesamtgehalt [61].

Nach einer Mitteilung der Fa. BASF lag der Restgehalt von 3,3′-Dichlorbenzidin im Pigment Yellow 83 bei kleiner 2 ppm (entspricht Nachweisgrenze) [62].

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 Pigment Yellow 13 wegen fehlender Bioverfügbarkeit nicht reduktiv gespalten wurden und somit auch keine aromatischen Amine im Urin nachgewiesen werden konnten [63, 64].

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 [64, 65].

Unlösliche Azopigmente sind damit eher wie Partikel zu betrachten. Dementsprechend werden unlösliche Azopigmente vorwiegend über die Lunge (unter anderem durch Inhalation) und über den gastrointestinalen Trakt (unter anderem 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 krebserzeugende Wirkung oder Bioverfügbarkeit [63, 66, 67].

4 Gesetzliche Regelungen

4.1 Gesetzliche Regelungen zu aromatischen Aminen

4.1.1 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 [68].

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 beim Menschen erfahrungsgemäß Krebs zu verursachen vermögen oder sich im Tierversuch als krebserzeugend erwiesen haben.

Eine Unterteilung der Liste in a)- und b)-Stoffe erfolgte erstmals 1971, jetzt 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 Technischen Regel für gefährliche Arbeitsstoffe (TRgA) 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 in § 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 GefStoffV. 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 (CLP-Verordnung) anzusehen. Die Kategorien nach Anhang VI der EG-Richtlinie 67/548/EWG bis 2008 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 ungenügende 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[2] (CLP)-Verordnung 1272/2008 ersetzt.

Die Regelungen der 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 epidemiologischen 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.

Tabelle 2 enthält Informationen zu den fünf im Sinne der BK-Nr. 1301 relevanten aromatischen Aminen. Dazu gehören Zeitpunkt der Einstufung, in welchem Regelwerk diese veröffentlicht wurde und ggf. Hinweise zu Konzentrationsgrenzen für diese Einstufung.

2 GHS: Global harmonisiertes System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien (Globally Harmonized System of Classification, Labelling and Packaging of Chemicals) der Vereinten Nationen

Tabelle 2:
Humankanzerogene aromatische Amine im Sinne der BK-Nr. 1301 ([1], [2], [3])

Aromatisches Amin	MAK-Liste	TRGS 500/910	GefStoffV	EU* (CLP)	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)	K1A	2005 0,01 %
Benzidin [CAS-Nr. 92-87-5] und Salze (ab 1975)	1958	1983 ≥1 % (I)	1980 Anhang II 1993 0,01 % (§ 35)	K1A	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)	K1A	2005 0,01 %
o-Toluidin [CAS-Nr. 95-53-4]	1979 III B 1986 III A2	1987 ≥1 % (II)	1990 Anhang II	K1B	

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

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 GefStoffV aufgeführt sind – Zuordnung zu den Gefährdungsgruppen“ ergänzend zur TRGS 910 fortgeführt.

Mit der neu gefassten GefStoffV 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“.

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) (https://www.baua.de/DE/Themen/Praevention/Koerperliche-Gesundheit/Berufskrankheiten/Dokumente.html). Quellenangaben zu alten Begründungspapieren können in der Gefahrstoffdatenbank GESTIS recherchiert werden (https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-wissenschaftliche-begruendungen/index.jsp).

4.1.2 Verbote und Beschränkungen

Die Verbote und Beschränkungen für aromatische Amine sind in **Tabelle 3** in chronologischer Reihenfolge aufgeführt.

Tabelle 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: • als Zwischenprodukt zur Herstellung von Farbstoffen, • als Färberei- und Druckereihilfsmittel.
	TRgA 605 „4-Aminodiphenyl – Ersatzstoffe und Verwendungsbeschränkungen“, Ausgabe April 1986 (BArbBl. (1986) Nr. 4, S. 79 Beschränkungen: siehe 1986 GefStoffV
	TRgA 606 „2-Naphthylamin – Ersatzstoffe und Verwendungsbeschränkungen“, Ausgabe April 1986 (BArbBl. (1986) Nr. 4, S. 80) Beschränkungen: siehe 1986 GefStoffV
1986 GefStoffV	Anhang II Nr. 1.3.2 (Umsetzung EG-Richtlinie): 4-Aminodiphenyl Gefahrstoffe mit einem Massengehalt von mehr als 0,1 vom Hundert 4-Aminodiphenyl dürfen nicht verwendet werden: • zur Herstellung von Kautschukchemikalien, • als Zwischenprodukt für Fotochemikalien, • als Zwischenprodukt zur Herstellung von Farbstoffen.
	Anhang II Nr. 1.3.5 (Umsetzung EG-Richtlinie): 2-Naphthylamin Gefahrstoffe mit einem Massengehalt von mehr als 0,1 vom Hundert 2-Naphthylamin dürfen nicht verwendet werden: • als Färberei- und Druckereihilfsmittel, • als Flotationsmittel, • als Alterungsschutzmittel für Kautschukchemikalien, • als Zwischenprodukt für Fotochemikalien.
1990 GefStoffV	§ 9 Abs. 9 Die nachfolgend genannten Stoffe und ihre Zubereitungen mit einem Massengehalt von gleich oder mehr als 0,1 vom Hundert dürfen nicht in den Verkehr gebracht werden: • 2-Naphthylamin oder seine Salze, • 4-Aminodiphenyl oder seine Salze, • Benzidin oder seine Salze, • 4-Nitrodiphenyl. Das Verbot nach Satz 1 gilt nicht für die Abgabe von Stoffen und Zubereitungen, die für Forschungs-, Entwicklungs- und Analysezwecke bestimmt sind.
	Anhang II Nr. 1.3.2: 2-Naphthylamin, 4-Aminobiphenyl, Benzidin oder seine Salze, 4-Nitrobiphenyl Gefahrstoffe, die • 2-Naphthylamin oder seine Salze, • 4-Aminobiphenyl oder seine Salze, • Benzidin oder seine Salze oder • 4-Nitrobiphenyl mit einem Massengehalt von gleich oder mehr als 0,1 vom Hundert enthalten, dürfen nicht hergestellt und nicht verwendet werden.

Jahr	Regelung
	Satz 1 gilt nicht: • für die Herstellung und Verwendung ausschließlich zu Forschungs- und wissenschaftlichen Versuchszwecken einschließlich Analysen, • für Tätigkeiten, die auf die sachgerechte Entsorgung abzielen, • für die Herstellung und Verwendung, wenn die Stoffe während einer chemischen Reaktion in einem geschlossenen System entstehen und umgewandelt werden, sodass sie am Ende der Reaktion oder des Arbeitsvorgangs im Endprodukt in einer Konzentration von weniger als 0,1 vom Hundert vorhanden sind.
1993 GefStoffV	§ 15 Herstellungs- und Verwendungsverbote, Abs. 1 Nach Maßgabe des Anhangs IV bestehen Herstellungs- und Verwendungsgebote für: • 2. 2-Naphthylamin, • 4-Aminobiphenyl, • Benzidin, • 4-Nitrobiphenyl. Gilt nicht für die ordnungsgemäße Abfallentsorgung.
	§ 15a Allgemeine Beschäftigungsverbote und -beschränkungen (1) Arbeitnehmer dürfen den nachfolgend genannten besonders gefährlichen krebserzeugenden Gefahrstoffen nicht ausgesetzt sein: • 4-Aminobiphenyl und seinen Salzen, • 6-Amino-2-ethoxynaphthalin, • Benzidin und seinen Salzen, • 2-Naphthylamin und seinen Salzen.
	Anhang IV Nr. 2: 2-Naphthylamin, 4-Aminobiphenyl, Benzidin, 4-Nitrobiphenyl Gefahrstoffe, die • 2-Naphthylamin oder seine Salze, • 4-Aminobiphenyl oder seine Salze, • Benzidin oder seine Salze und • 4-Nitrobiphenyl mit einem Massengehalt von gleich oder mehr als 0,1 vom Hundert enthalten, dürfen nicht hergestellt oder nicht verwendet werden. Satz 1 gilt nicht • für die Herstellung und Verwendung ausschließlich zu Forschungs-, wissenschaftlichen Lehr-, Ausbildungs- und Versuchszwecken einschließlich Analysen, • für die Herstellung und Verwendung, wenn die Stoffe während einer chemischen Reaktion in einem geschlossenen System entstehen und umgewandelt werden, sodass sie am Ende der Reaktion oder des Arbeitsvorgangs im Endprodukt in einer Konzentration von weniger als 0,1 vom Hundert vorhanden sind.
2005 GefStoffV	Anhang IV Nr. 2 (seit 2010: Anhang II Nr. 2): 2-Naphthylamin, 4-Aminobiphenyl, Benzidin, 4-Nitrobiphenyl Gefahrstoffe, die • 2-Naphthylamin oder seine Salze, • 4-Aminobiphenyl oder seine Salze, • Benzidin oder seine Salze oder • 4-Nitrobiphenyl mit einem Massengehalt von gleich oder mehr als 0,1 % 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.
	Anhang IV Nr. 23 (seit 2010: Anhang II Nr. 6) • 6-Amino-2-ethoxynaphthalin darf nur in geschlossenen Anlagen hergestellt oder verwendet werden. Die Herstellungs- und Verwendungsbeschränkung gilt nicht für Forschungs-, Analyse- und wissenschaftliche Lehrzwecke in den dafür erforderlichen Mengen.

Jahr	Regelung
2009 REACH-VO	Anhang XVII Nr. 12-15: 2-Naphthylamin, Benzidin, 4-Nitrobiphenyl und 4-Aminobiphenyl dürfen weder als Stoffe noch in Gemischen in Konzentrationen von > 0,1 Gew.-% in Verkehr gebracht oder verwendet werden.
2013 GefStoffV	Anhang II Nr. 6 (Ergänzung 2013) o-Toluidin darf nur in geschlossenen Anlagen hergestellt oder verwendet werden. Die Herstellungs- und Verwendungsbeschränkung gilt nicht für Forschungs- und Analysezwecke sowie für wissenschaftliche Lehrzwecke in den dafür erforderlichen Mengen.

4.1.3 Beurteilungsmaßstäbe für die inhalative Exposition

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**.

Diese Luftgrenzwerte für krebserzeugende aromatische Amine galten bis Ende 2004. Mit Inkrafttreten der neugefassten GefStoffV am 1. Januar 2005 und der Einführung von gesundheitsbasierten Arbeitsplatzgrenzwerten (AGW) wurde den technikbasierten Grenzwerten nach dem TRK-Konzept die rechtliche Grundlage entzogen. Technische Richtkonzentrationen wurden zunächst als Jahresmittelwerte festgelegt [69]. Bei der Messung von Stoffen mit TRK war die in der TRgA 401 Blatt 1 beschriebene Messstrategie heranzuziehen [70]. 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) [71].

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 [69]. Mit Erscheinen der TRgA 401 Blatt 1 erfolgte eine Umstellung auf vier Kurzzeitwerte in Abhängigkeit von der Expositionsdauer (1, 2, 3 oder 4 h), wobei für Expositionen bis zu einer Stunde ein Faktor von 2,6 heranzuziehen war [70]. 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:
Grenzwerte für krebserzeugende aromatische Amine gültig bis 12/2004 (TRK-Werte)

Amin	Grenzwert[1)] in mg/m³	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)
Auramin (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 0,03	9/1984 1/1994	BArbBl. (1984) Nr. 9, S. 48 (Nr. 13) 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 0,5	3/1996 5/1998	BArbBl. (1996) Nr. 5, S. 58 (Nr. 70)
2,4-Diaminotoluol (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)

Amin	Grenzwert[1)] in mg/m³	Monat/Jahr	Fundstelle der Begründungen (ab 1984)
o-Toluidin [CAS-Nr. 95-53-4]	22 — 0,5	1958 1986 6/1992	Arbeitsschutz (1958) S. 233 BArbBl. (1992) Nr. 6, S. 59 (Nr. 32)
4-(o-Tolylazo)-o-toluidin CAS-Nr. 97-56-3]	*		BArbBl. (1999) Nr. 4, S. 46 (Nr. 89)
2,4,5-Trimethylanilin [CAS-Nr. 137-17-7]	*		BArbBl. (1994) Nr. 1, S. 61 (Nr. 56)

[1)] Fundstelle BArbBl. bzw. Beilage „Arbeitsschutz“
* Erläuterungspapier ohne Grenzwert

Tabelle 5:
Grenzwerte für krebserzeugende aromatische Amine ab 1/2005

Amin	Grenzwert in mg/m³	Grenzwert Art	Monat/Jahr	Fundstelle
4-Chloranilin [CAS-Nr. 106-47-8]	0,3	AGW	2/2019	GMBl. (2019) Nr. 7, S. 118
4,4′-Diaminodiphenylmethan [CAS-Nr. 101-77-9]	0,07 0,7 0,08	AK TK BOELV	5/2010 1/2019	GMBl. (2016) Nr. 31, S. 606 ABl. EU (2019) Nr. L30, S. 112
4,4′-Methylenbis(2-chloranilin) [CAS-Nr. 101-14-4] und Salze	0,01 E 0,41 E 0,01	AK TK BOELV	2021 6/2019	GMBl. (2021) Nr. 2, S. 35 ABl. EU (2019) Nr. L164, S. 23
o-Toluidin [CAS-Nr. 95-53-4]	0,5	BOELV/AGW	6/2018	GMBl. (2018) Nr. 28, S. 542

Beurteilungsmaßstäbe für krebserzeugende Amine ab 2005

Nach dem 2008 eingeführten Konzept der Exposition-Risiko-Beziehungen für krebserzeugende Gefahrstoffe [72] wurden bisher (Stand: April 2024) für zwei aromatische Amine Akzeptanz- und Toleranzkonzentrationen (AK, TK) abgeleitet und in der TRGS 910 veröffentlicht. Für diese beiden Stoffe liegt darüber hinaus ein verbindlicher Arbeitsplatzgrenzwert der EU (BOELV) vor.

Für weitere zwei krebserzeugende aromatische Amine wurden Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) abgleitet und in der TRGS 900 veröffentlicht. Die zurzeit gültigen Beurteilungsmaßstäbe sind in **Tabelle 5** zusammengestellt.

4.1.4 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/m³
- 2,2′-Dichlor-4,4′-methylendianilin: 0,1 mg/m³

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/m³
- bei kurzzeitiger Exposition (bis 1/2 h): 0,3 mg/m³

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

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

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

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

Im Oktober 2013 wurden die Pflicht- und Vorsorgeuntersuchungen durch die Angebots- und Pflichtvorsorge ersetzt. Demnach haben Arbeitgebende bei Tätigkeiten mit krebserzeugenden aromatischen Aminoverbindungen der Kategorie 1A und 1B nach CLP-Verordnung, wenn eine wiederholte Exposition nicht ausgeschlossen werden kann, Pflichtvorsorge für die Beschäftigten zu veranlassen. Dies gilt auch für aromatische Aminoverbindungen, die hautresorptiv sind und bei denen eine Gesundheitsgefährdung durch Hautkontakt nicht ausgeschlossen werden kann. Pflichtvorsorge muss vor Aufnahme der Tätigkeit und anschließend in regelmäßigen Abständen veranlasst werden. Die entsprechende Tätigkeit darf nur ausgeübt werden, wenn der oder die Beschäftigte an der Pflichtvorsorge teilgenommen hat.

Tabelle 6:
Aromatische Amine in der TGL 32610/02

Stoff	MAKD in mg/m³	MAKK in mg/m³	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_D	=	bezogen auf eine Schichtdauer von 8,75 ± 0,75 h
MAK_K	=	bezogen auf einen Zeitabschnitt von 30 min
AD	=	Stoff gehört zu den wichtigsten Allergenen mit Wirkung auf die Haut
R	=	Richtwert
H	=	mögliche Aufnahme durch die Haut beachten
C1	=	krebserzeugende Wirkung auf den Menschen
C2	=	wahrscheinlich krebserzeugende Wirkung auf den Menschen

4.1.5 Regelungen in der DDR

Grenzwerte und Einstufungen

Im DDR-Standard TGL 32610/02 vom Juli 1989 [73] (vergleichbar mit der MAK-Werte-Liste der DFG oder der TRGS 900) gab es zu aromatischen Aminen die in **Tabelle 6** aufgeführten Eintragungen.

Von den vier in der alten BRD nach K1A eingestuften 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).

Regelungen zum Umgang mit krebserzeugenden Arbeitsstoffen

Im DDR-Standard TGL 32610/01 [74] 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.“

Sonstige Regelungen zu aromatischen Aminen

Weiterhin war für aromatische Amine der Fachbereichsstandard „Aromatische Nitro- und Aminoverbindungen – Eigenschaften und Schutzmaßnahmen, TGL 42696“ vom Mai 1985 [75] 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 [76]. Hierin werden z. B. auch geeignete Persönliche Schutzausrüstungen genannt und Aussagen zu arbeitsmedizinischen Untersuchungen gemacht.

4.2 Gesetzliche Regelungen zu Azofarbstoffen

4.2.1 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.

Azopigmente sind bisher nicht als krebserzeugend eingestuft.

Laut TRGS 905 sind Azofarbstoffe entsprechend ihrem Gehalt an potenziell durch reduktive Azospaltung freisetzbarem krebserzeugenden Amin als krebserzeugend einzustufen.

4.2.2 Verwendungsbeschränkungen

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,
- die Herstellung von zwei „Solvent Red 19 ähnlichen“ Farbstoffen, die nur durch ihre CAS-Nummern charakterisiert werden (CAS-Nr. 56358-09-9, CAS-Nr. 57712-94-4) und deren Verwendung zum Einfärben von steuerlich begünstigten Mineralölen auch für den Einsatz im Inland (siehe Abschnitt 7.4.1).

Der zuletzt genannte Farbstoff entsteht 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.

In Tabelle 7 sind weitere über Einstufungen hinausgehende Regelungen zu Azofarbstoffen ausgeführt.

Tabelle 7:
Weitere Regelungen zu Azofarbstoffen

Vorschrift	Monat/Jahr	Bemerkungen
TRGS 614 Verwendungsbeschränkungen für Azofarbstoffe, die in krebserzeugende aromatische Amine gespalten werden können [77]	9/1993 5/1999 3/2001	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), 2-Aminoazotoluol (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′-Dichlor-benzidin (91-94-1), 3,3′-Dimethoxybenzidin (119-90-4), 4,4′-Bi-o-toluidin (119-93-7), 4,4′-Methylendi-o-toluidin (838-88-0), p-Kresidin (120-71-8), 2,2′-Dichlor-4,4′-methylendianilin (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 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 Übernahme der Verbote aus der Bedarfsgegenständeverordnung
Bedarfsgegenständeverordnung [78]	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 Nr. 43 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 Lederkleidung, für den Endverbraucher bestimmte Garne und Gewebe.

5 Allgemeine Informationen zur Ermittlung der Einwirkung

5.1 Einleitung

Ermittlungen zur BK-Nr. 1301 erfordern besondere Sorgfalt mit Blick auf die langen zurückliegenden Einwirkungszeiten und Kenntnisse auf dem Gebiet der chemischen Stoffe. Aus der umfangreichen Stoffklasse der aromatischen Amine sind folgende fünf Substanzen im Sinne der BK-Nr. 1301 relevant [1 bis 3]:

- 2-Naphthylamin,
- Benzidin,
- 4-Aminobiphenyl,
- o-Toluidin und
- 4-Chlor-o-toluidin.

Dies gilt auch für Azofarbstoffe, aus denen potenziell durch reduktive Spaltung der Azobindung eines dieser krebserzeugenden aromatischen Amine entstehen kann. Darüber hinaus sind Tätigkeiten in der Auramin-Herstellung und der Einsatz von Haarfärbemitteln vor dem Jahr 1977 als krebserzeugend beim Menschen bewertet und daher für die BK-Nr. 1301 relevant [3].

Aromatische Amine und Azofarbstoffe werden in einer Vielzahl von Produkten und Branchen eingesetzt, nur ein Teil der Verbindungen ist als krebserzeugend eingestuft.

Im Rahmen der Einwirkungsermittlung ist es notwendig, auch krebserzeugende aromatische Amine der Kategorie 1B, Azofarbstoffe, die krebserzeugende aromatische Amine der Kategorie 1B abspalten können, sowie alle weiteren Einwirkungen von aromatischen Aminen zu erfassen und zu dokumentieren.

5.2 Einwirkungsdaten

Die Art, Dauer und Intensität der Einwirkung durch die versicherte Tätigkeit muss im Feststellungsverfahren gezielt, z. B. durch Befragung der versicherten Person, aber auch von Zeugen oder Arbeitgebenden ermittelt werden [4].

Seit 2005 sind Unternehmen nach GefStoffV §10a Abs. (1) verpflichtet, ein Expositionsverzeichnis der gegenüber krebserzeugenden Gefahrstoffen gefährdend exponierten Beschäftigten zu führen. Dieses kann hausintern oder alternativ durch Nutzung der DGUV Datenbank zur zentralen Erfassung gegenüber krebserzeugenden Stoffen exponierter Beschäftigter (Zentrale Expositionsdatenbank, ZED) [79] geschehen. Expositionsdaten zur versicherten Person aus der ZED oder aus dem hausinternen Expositionsverzeichnis sollten im BK-Ermittlungsverfahren herangezogen werden. Sie geben Auskunft über Dauer und Häufigkeit der Tätigkeit der versicherten Person und enthalten im Idealfall auch quantitative Angaben zur Expositionshöhe. Das Verzeichnis muss 40 Jahre aufbewahrt werden.

Eine weitere Quelle für Expositionsdaten ist z. B. der Organisationsdienst für nachgehende Untersuchungen (ODIN) [80], eine zentrale Dienstleistungseinrichtung der gesetzlichen Unfallversicherungsträger. Durch ODIN stellen Unfallversicherungsträger sicher, dass auch nach dem Ausscheiden aus einer Tätigkeit mit krebserzeugenden/keimzellmutagenen Stoffen und Gemischen oder beruflicher Strahlenexposition arbeitsmedizinische Vorsorge angeboten wird. Die in der ZED erfassten Daten können auf Wunsch auch für das Angebot nachgehender arbeitsmedizinischer Vorsorge durch den Organisationsdienst für nachgehende Untersuchungen sowie durch die Gesundheitsvorsorge (GVS) genutzt werden.

Wenn für Tätigkeiten keine Einwirkungsdaten vorliegen, weil z. B. zum Zeitpunkt der versicherten Tätigkeit noch keine geeigneten Messverfahren zur Verfügung standen, und diese von besonderem Interesse sind, können durch nachstellende Untersuchungen die erforderlichen Informationen ermittelt werden. Des Weiteren können – sofern historische Produkte noch verfügbar sind – diese im Hinblick auf BK-relevante Stoffe analysiert werden (siehe Anhang 24.4).

Seit Beginn des Jahres 2009 bietet die Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) auf Anfrage Recherchen in ihrer Datenbank „Datensammlung DDR-Produkte“ an, die Informationen zu Produkten enthält, die in der DDR verwendet oder produziert wurden. Anhang 24.2 gibt das Ergebnis einer vom IFA in Auftrag gegebenen Recherche zu K1A- und K1B-Aminen wieder, bei der allerdings keine Differenzierung nach Branchen vorgenommen wurde.

5.3 Ermittlung der Einwirkung

Für die bereits 1936 in die Liste der Berufskrankheiten aufgenommene Krebserkrankung der Harnwege durch aromatische Amine sind Latenzzeiten von bis zu über 50 Jahren möglich [81]. Daher sind auch lange zurückliegende Expositionszeiträume zu betrachten, über die zumeist nur unzureichende Daten vorliegen. Zwar können die versicherten Personen die Tätigkeiten oft noch sehr detailliert beschreiben, doch die Identität und Mengen der eingesetzten Gefahrstoffe bleiben meist unklar.

In solchen Fällen müssen weitere Informationsquellen ausgeschöpft werden. Diese umfassen Betriebsakten,

technische Monografien (Hand- und Lehrbücher sowie technische Lexika), Unterlagen der Chemikalienhersteller (Sicherheitsdatenblätter, Verkaufsunterlagen, technische Merkblätter), die Ermittlung und Befragung ehemaliger Betriebsangehöriger sowie die Anfrage bei Lehr- und Forschungseinrichtungen. Gegebenenfalls lassen sich aus früheren Ermittlungen zu Hauterkrankungen, die unter anderem auch durch aromatische Amine ausgelöst werden können, Rückschlüsse auf die damals im Unternehmen verwendeten Produkte ziehen.

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 der versicherten Person und den weiteren Daten in Einklang bringen lässt. Alle erhobenen Daten stehen dann sowohl der versicherten Person im Rahmen der Akteneinsicht als auch für die medizinische Begutachtung zur Verfügung. Nähere Angaben zum Vorgehen bei der Ermittlung der Einwirkung im BK-Verfahren finden sich in der DGUV Handlungsempfehlung „Ermittlung und Bewertung der Einwirkung im Berufskrankheitenverfahren“ [4].

5.4 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 Einwirkung im Urin oder in Form von Hämoglobin-Addukten (Hb-Addukte) nachweisbar sind [82 bis 85]. 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 [86 bis 89]. 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 [87, 90, 91]. Als weitere Aufnahmequelle werden Rückstände von Pflanzenschutzmitteln in Lebensmitteln diskutiert [83 bis 85, 92]. Ein kurzer Überblick zum Vorkommen aromatischer Amine in verschiedenen Untersuchungsmedien wie Tabakrauch findet sich in Anhang 24.3.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass neben den arbeitsbedingten Einwirkungen auch nicht arbeitsbedingte Einwirkungen in der beruflich nicht exponierten Allgemeinbevölkerung vorliegen. Dabei stellt das aktive Tabakrauchen die Hauptexpositionsquelle für o-Toluidin, 2-Naphthylamin und 4-Aminobiphenyl (jeweils K1A) dar. Als mögliche weitere Quellen sind Pharmazeutika, z. B. einige Lokalanästhetika, aber auch Rückstände von Pflanzenschutzmitteln in der Nahrung zu beachten.

5.5 Allgemeine Vorbemerkungen zu den Kapiteln 6 bis 22

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 Ermittlungen zur BK-Nr. 1301 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.

Stattdessen wurden, sofern es die Datenlage zuließ, die nachfolgenden Kapitel in die BK-relevanten aromatischen Amine und in die aromatischen Amine ohne BK-Relevanz untergliedert (siehe Abschnitt 5.1) [1 bis 3].

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.

6 Chemische Industrie – Herstellung, und Verarbeitung ausgewählter aromatischer Amine

Dieses Kapitel befasst sich mit aromatischen Aminen, die in der chemischen Industrie als Grundstoffe produziert und in der Regel weiterverarbeitet werden/wurden (z. B. primäre Amine zur Produktion von Azofarbmitteln (siehe Abschnitt 7.2).

Die Informationen stammen größtenteils aus den Begründungspapieren zu den ehemaligen TRK-Werten (Anhänge zur TRGS 901) [93]. Die in kursiver Schrift wiedergegebenen Texte sind Zitate hieraus. Von den als K1B oder K2 eingestuften aromatischen Aminen wurden nur die berücksichtigt, 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 [94] vor. Diese sind besonders gekennzeichnet.

Aus Teer wurden die in geringen Mengen darin enthaltenen aromatischen Amine nie gewonnen.

6.1 BK-relevante aromatische Amine[3]

6.1.1 4-Aminobiphenyl (CAS-Nr. 92-67-1) – K1A

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. Die Fa. Bayer hat die Herstellung von 4-Aminobiphenyl 1953 aufgegeben [95]. Andere deutsche Hersteller sind nicht bekannt [96].

6.1.2 Benzidin (CAS-Nr. 92-87-5) – K1A

Benzidin wird durch Reduktion von Nitrobenzol im Alkalischen zu Hydrazobenzol und dessen Umlagerung in Schwefelsäure hergestellt. Die Herstellung von Benzidin – Hersteller war die Fa. Bayer in Leverkusen – und die Herstellung aller Farbstoffe aus Benzidin wurden in der Bundesrepublik 1971 eingestellt. In der DDR wurde die Benzidin-Fabrik in Bitterfeld 1969 stillgelegt. Die Herstellung von Farbstoffen aus Benzidin in der Farbenfabrik Wolfen wurde 1976 beendet (siehe Abschnitt 7.2.5).

6.1.3 2-Naphthylamin (CAS-Nr. 91-59-8) – K1A

2-Naphthylamin erhält man durch Sulfonieren von Naphthalin zur 2-Sulfonsäure, Alkalischmelze zum 2-Naphthol und Umsetzung mit Ammoniak/Ammoniumsulfit zum Amin (Bucherer-Reaktion). Ohne besondere Reinigungsschritte sind in allen Stufen ca. 10 % des 1-Isomers enthalten. 2-Naphthylamin kann man auch durch Desulfonieren der 2-Naphthylamin-1-sulfonsäure in Wasser bei 100 °C gewinnen.

Die Fa. BASF hat die Herstellung von 2-Naphthylamin in den 1920er-Jahren eingestellt [97]. In den USA wurde es dagegen noch bis 1973 und in Italien bis 1978 hergestellt [98].

Das Stellungsisomere 1-Naphthylamin ist nicht krebserzeugend eingestuft, war aber herstellungsbedingt in der Vergangenheit mit 2-Naphthylamin verunreinigt (siehe Kapitel 8). Die Herstellung von 1-Naphthylamin erfolgt durch Nitrieren von Naphthalin, wobei man als Hauptprodukt 1-Nitronaphthalin erhält. 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. Das auf diese Weise hergestellte 1-Naphthylamin enthielt dementsprechend mindestens 5 % 2-Naphthylamin. Diesen Verunreinigungsgrad hielt man bis in die 1960er-Jahre für ausreichend sicher [99].

Die Fa. BASF hat die Herstellung von 1-Naphthylamin 1954 aufgegeben [97]. Danach produzierte in der 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.

6.1.4 4-Chlor-o-Toluidin (CAS-Nr. 95-69-2) – K1B (TRGS 905 K1A)

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 der Fa. Hoechst hergestellt. Bis 1970

3 Verweis auf die aufgeführten Stoffe gemäß der Stellungnahme des ÄSVB bzw. BMAS vom 12.09.2016

wurde es heiß in Fässer abgelassen und in diesen zur Verwendung geschmolzen. Danach wurde das Hydrochlorid produziert und in Säcke abgefüllt. Im September 1986 gab das Unternehmen die Herstellung und Verwendung auf [96, 100].

6.1.5 o-Toluidin (CAS-Nr. 95-53-4) – K1B

Herstellung und Verwendung

Die Herstellung von o-Toluidin erfolgte durch verschiedene Unternehmen, wobei die Fa. Bayer der größte Hersteller in Deutschland gewesen sein dürfte.

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

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

Abfüllen und Umfüllen: Aus den Bereichen Fassabfüllung und Entleerung von Fässern und Kesselwagen liegen zehn Schichtmittelwerte vor. 50 % der Werte liegen unter der Nachweisgrenze. Es wurden Spitzenkonzentrationen bis zu 20 mg/m³gemessen. Bei der Abfüllung tragen die Arbeitnehmer persönliche Schutzausrüstung (Atemschutz, Schutzanzug).

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

Expositionswerte von 2000 bis 2007 [94]

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

6.2 Nicht BK-relevante aromatische Amine der Kategorie 1B

6.2.1 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 zwei 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/m³ bezogen auf 4-Aminoazobenzol.

Verarbeitung:
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/m³ (E-Staub). Bei den Arbeiten wurde Atemschutz getragen.

Expositionswerte von 2000 bis 2007 [94]

Es liegen zwei Messwerte von 0,01 und 0,02 mg/m³vor.

6.2.2 4-Chloranilin (CAS-Nr. 106-47-8)

Herstellung und Verwendung

p-Chloranilin (Synonym 4-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.

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/m³).

Messergebnisse vor 1993 wurden mit nachweisschwächeren Labormethoden mit Bestimmungsgrenzen bis 1 mg/m³erhalten. Von diesen Werten blieben die Schichtmittelwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze (< 0,5 und < 1 mg/m³) für dieses TRK-Begründungspapier unberücksichtigt, da diese Bestimmungsgrenzen oberhalb des TRK-Wertes für p-Chloranilin liegen und damit die Mindestanforderung an die Bestimmungsgrenze des Analysenverfahrens nach TRGS 402 nicht erfüllt ist.

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 Gaspendelung durchgeführten Verfahrensschritten überwiegend unterhalb der Bestimmungsgrenze.

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

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

Alle drei Arbeitsbereiche befinden sich in einem geschlossenen Betriebsgebäude.

- Hydrierung: 0,02 mg/m³
- Kat.-Abtrennung: 0,01 (N = 2); 0,05; 0,06; 0,09; 0,10 mg/m³
- Destillation: 0,01; 0,02; 0,06; 0,07; 0,09; 0,10 mg/m³

Die Exposition wird während Kontrolltätigkeiten vor Ort überwacht.

Expositionsrelevant ist insbesondere der Arbeitsbereich Verschuppung des p-Chloranilins mit Fassabfüllung. In

diesem Arbeitsbereich sind 20 Mitarbeiter gelegentlich tätig. Als persönliche Schutzmaßnahme werden Einwegoveralls eingesetzt.

Bei dem zweiten Hersteller wurden 1992 bis 1994 insgesamt 23 personen- und 11 ortsbezogene Schichtmittelwerte beim Bedienen des Kühlbands und der Schuppenabfüllung (bis 90 Fässer à 200 l/Schicht) sowie bei Reinigungstätigkeiten am Kühlband gemessen. Schichtmittelwerte vor 1992 blieben unberücksichtigt, da sie für den Stand der Technik der letzten drei 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/m³und zu 30 % oberhalb von 0,2 mg/m³. Der Höchstwert beträgt 1,9 mg/m³.

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

Der Dampfdruck $p_{40\,°C}$ liegt für p-Chloranilin bei 0,26 hPa. Die Sättigungskonzentration errechnet sich unter diesen Bedingungen zu 1,3 g/m³für p-Chloranilin.

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

Pharmabereich: Bei der Herstellung eines Arzneimittelwirkstoffs wurden zwei personenbezogene Schichtmittelwerte von 0,1 und 0,3 mg/m³gemessen. 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 Transport von geschmolzenem p-Chloranilin in Fässern, Öffnen der Fässer und Einsaugen in Reaktionskessel bzw. Übernahme von geschmolzenem p-Chloranilin aus beheizbaren Containern Vorratstanks.

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

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

Expositionswerte von 2000 bis 2007 [94]

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

6.2.3 3,3′-Diaminobenzidin (CAS-Nr. 91-95-2)

Herstellung und Verwendung

3,3′-Diaminobenzidin findet vorwiegend Einsatz als Diazotierungskomponente bei der Herstellung von Azopigmenten. Die Anlieferung erfolgt vorwiegend als technisch wasserfeuchtes Produkt.

Ergebnisse von Arbeitsbereichsmessungen

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

Für die Sackabfüllung vom Fertigprodukt 3,3′-Diaminobenzidin liegen vier 8 h-Schichtmittelwerte vor. Die Messergebnisse der sechs personenbezogenen Arbeitsplatzmessungen betragen im Durchschnitt 0,02 mg/m³. Zwei Konzentrationsspitzen liegen bei 0,03 und 0,08 mg/m³. Eine ortsbezogene Messung ergab 0,01 mg/m³.

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

6.2.4 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:
Aus den Betrieben zur Herstellung von 4,4′-Diaminodiphenylmethan liegen 24 Schichtmittelwerte (ortsfeste und personenbezogene Probenahme) vor. 19 Werte liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze (0,025 mg/m³). In fünf Fällen wurden Werte von 0,1 bis 1 mg/m³ ermittelt.

Verarbeitung:

- Umsetzung mit Phosgen
- Bei 14 Schichtmittelwerten (personenbezogene Probenahme) in zwei Anlagen wurde kein Wert oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden.
- Sonstige Verarbeitung
  Im Bereich der Verarbeitung von 4,4′-Diaminodiphenylmethan in der Farbstoffproduktion und sonstigen Verarbeitung wurden 12 Schichtmittelwerte (personenbezogene Probenahme) gemessen. Die Konzentrationen liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Beim chargenweisen Befüllen eines Reaktionskessels mit pulverförmigem 4,4′-Diaminodiphenylmethan wurde eine Konzentration von 2,5 mg/m³ festgestellt (Expositionsdauer zwei Stunden).
- Verladung
  Im Zusammenhang mit Verladearbeiten wurden zwei Kurzzeitwerte (unter einer Stunde) von 0,05 mg/m³ gemessen.

Expositionswerte von 2000 bis 2007 [94]

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

6.2.5 3,3′-Dichlorbenzidin (CAS-Nr. 91-94-1)

Herstellung und Verwendung

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.

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

Ergebnisse von Arbeitsbereichsmessungen

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

Verarbeitung:
Die Anlieferung erfolgt vorwiegend als technisch wasserfeuchtes Produkt.

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

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

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

Expositionswerte vor 1984 [101]

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

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

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

6.2.6 3,3′-Dimethoxybenzidin (CAS-Nr. 119-90-4)

Herstellung und Verwendung

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

3,3′-Dimethoxybenzidin findet vorwiegend Einsatz als Diazotierungskomponente bei der Herstellung von Azofarbmitteln.

Ergebnisse von Arbeitsbereichsmessungen

Herstellung:
In einer geschlossenen Produktionsanlage für 3,3′-Dimethoxybenzidin (Freianlage) wurde während Kontrollgängen und Probenahmen gemessen. Insgesamt liegen 14 8 h-Schichtmittelwerte vor. Sechs Messergebnisse betragen < 0,006 mg/m³ für die personenbezogenen und acht ebenfalls < 0,006 mg/m³ für die ortsbezogenen Arbeitsplatzmessungen.

Verarbeitung:
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/m³.

Die Schichtmittelwerte von zwei ortsbezogenen Arbeitsplatzmessungen liegen beide bei 0,01 mg/m³.

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/m³.

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

6.2.7 3,3′-Dimethylbenzidin (CAS-Nr. 119-93-7)

Herstellung und Verwendung

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

3,3′-Dimethylbenzidin findet vorwiegend Einsatz als Diazotierungskomponente bei der Herstellung von Azopigmenten.

Ergebnisse von Arbeitsbereichsmessungen

Herstellung:
Für die Herstellung von 3,3′-Dimethylbenzidin liegt der Konzentrationsmittelwert von 8 h-Schichtmittelwerten von ortsbezogenen Arbeitsplatzmessungen unterhalb 0,006 mg/m³.

Verarbeitung:
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 mg/m³.

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

6.2.8 3,3′-Dimethyl-4,4′-diaminodiphenylmethan (CAS-Nr. 838-88-0)

Herstellung und Verwendung

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

Ergebnisse von Arbeitsbereichsmessungen

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

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

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

Expositionswerte von 2000 bis 2007 [94]

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

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

Herstellung und Verwendung

„p-Kresidin wird durch katalytische Hydrierung von 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 und Abfüllung:
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/m³ vor.

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 fünf Messwerte von 0,13; 0,34; 0,4; 0,56 und 0,8 mg/m³ für Abfüllzeiten bis zu zwei Stunden gemessen. Eine Umrechnung auf die Schichtlänge von acht 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 eingestufter Amine durchgeführt werden und damit die TRGS 403 anzuwenden ist.

Während der Überwachung der Schuppenwalze und der Feststoffabfüllung wurden p-Kresidin-Konzentrationen (sechs Schichtmittelwerte) von 0,01 bis 0,17 mg/m³ 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.

Verarbeitung:
Für die Exposition ebenfalls bedeutsam ist der Einsatz von festem p-Kresidin aus Trommeln. Hier wurde das Kippen von p-Kresidin-Schuppen in zwei Arbeitsbereichen gemessen. Dabei wird der Inhalt der geöffneten Trommeln mit Hilfe eines Gabelstaplers über einen Trichter in abgesaugte Reaktionskessel gekippt. Es liegen neun personenbezogene Messergebnisse bei Probennahmedauer von 0,1 bis 4 Stunden von 0,06 bis 1,8 mg/m³ (im Mittel 0,54 mg/m³) und zwei ortsfeste Messwerte von 0,36 und 0,47 mg/m³ vor.

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

6.2.10 4,4′-Methylenbis-(2-chloranilin) (CAS-Nr. 101-14-4)

Herstellung und Verwendung

4,4′-Methylenbis-(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

Verarbeitung:
Aus den Bereichen der Polyurethanherstellung, in denen 4,4′-Methylenbis-(2-chloranilin) dichlordiphenylmethan als Reaktionskomponente zugesetzt wird, liegen neun Schichtmittelwerte zwischen < 0,01 mg/m³ und 0,18 mg/m³ vor. In dem Betrieb mit der höchsten vorgefundenen Konzentration von 0,18 mg/m³ konnten durch Einbau einer Absauganlage die Expositionskonzentrationen auf unter 0,02 mg/m³ gesenkt werden.

6.2.11 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

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

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

6.2.12 2,4-Toluylendiamin (CAS-Nr. 95-80-7)

Herstellung und Verwendung

2,4-Toluylendiamin wird im Allgemeinen im Gemisch mit anderen Isomeren durch katalytische Hydrierung (mit Raney-Nickel) von Dinitrotoluol (-Isomerengemischen) (Menge: ca. 110.000 t 2,4-TDA/Jahr/alte Bundesrepublik) hergestellt und größtenteils durch Umsetzung mit Phosgen zu Toluylendiisocyanat in geschlossenen Anlagen

weiterverarbeitet. Kleinere Mengen werden zu organischen Zwischenprodukten und Azofarbmitteln umgesetzt.

Ergebnisse von Arbeitsbereichsmessungen

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

Verarbeitung:

- zur Herstellung von Toluylendiisocyanat: 14 Messergebnisse (zwei ortsfest/12 personenbezogen) liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,02 mg/m³,
- sonstige Verwendung: Aus vier Arbeitsbereichen liegen insgesamt 23 Schichtmittelwerte (20 personenbezogen/drei ortsfest) unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,02 mg/m³. 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 mg/m³.

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

Expositionswerte von 2000 bis 2007 [94]

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

6.3 Nicht BK-Relevante aromatische Amine der Kategorie 2

6.3.1 2-Amino-4-nitrotoluol (CAS-Nr. 99-55-8)

Herstellung und Verwendung

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

Ergebnisse von Arbeitsplatzmessungen

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

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

6.3.2 Auramin (4,4‘-Carbonimidoyl-bis(N,N-dimethylanilin)) (CAS-Nr. 492-80-8)

Herstellung

Auramin kann durch Umsetzung der Michler-Base (4,4′-Bis(dimethylaminodiphenyl)methan) mit Harnstoff, Amidosulfonsäure, Schwefel und Ammoniak bei 175 °C gewonnen werden. Ein anderes Verfahren ist die Kondensation von N,N-Dimethylanilin mit Formaldehyd und anschließender Reaktion mit Schwefel, Ammoniak und Ammoniumchlorid.

Die Herstellung von Auramin ist als krebserzeugende Tätigkeit (TRGS 906) und als relevante Einwirkung im Sinn der BK-Nr. 1301 eingestuft (siehe Kapitel 5.1).

Ergebnisse von Arbeitsbereichsmessungen

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

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

Um die Staubbelastung bei der Verarbeitung von Auramin und den entsprechenden Auramin-Salzen (Chlorid, Sulfat) zu vermeiden, werden die Farbstoffe überwiegend in Form von flüssigen Zubereitungen angeboten. Bei

Verwendung dieser Flüssigmarken ist von einer dauerhaft sicheren Einhaltung des TRK-Wertes auszugehen.

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

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

Herstellung und Verwendung

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

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

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

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

Da o-Phenylendiamin einen hohen Schmelzpunkt von 101 °C hat, muss das Produkt im Eurotainer sowie in Befüll- und 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.

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

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

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

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

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

Ergebnisse der Arbeitsbereichsmessungen

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

Herstellung:
Bei der Hydrierung und der Destillation ist eine vergleichsweise geringe Exposition gegenüber o-Phenylendiamin zu erwarten. Aus diesem Bereich liegen sieben ortsbezogene Schichtmittelwerte vor:
< 0,01 (N = 5); 0,022; 0,045 mg/m³.

Folgender Arbeitsbereich ist hingegen expositionsrelevant: Die Fassabfüllung von o-Phenylendiamin als Schuppenware.

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

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

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

Verarbeitung:
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/m³

An- und Abschließen von Containern:

- < 0,01 (N = 4)
- < 0,01*)
- < 0,03*) mg/m³ mit geschmolzenem o-Phenylendiamin

*) 1- bzw. 2 h-Mittelwert

Fassreinigungsanlage: < 0,01; 0,01 mg/m³

Diese Werte sind repräsentativ für die beschriebenen Arbeitsvorgänge bei bestimmungsgemäßem Betrieb. Die höheren Schichtmittelwerte von 0,1 und 0,18 mg/m³ sowie die Differenz zu den niedrigeren Schichtmittelwerten von 0,02 mg/m³ 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 [94]

Die Werte von elf Messungen in drei Betrieben lagen zwischen 0,003 und 0,03 mg/m³. Der arithmetische Mittelwert betrug 0,012 mg/m³.

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

Herstellung und Verwendung

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

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 bis 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 Friseurhandwerk u. a. in Haarfarben oder Tönungen zum Einsatz kommen.

Ergebnisse von Arbeitsbereichsmessungen

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

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

Expositionswerte von 2000 bis 2007 [94]

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

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

Herstellung und Verwendung

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.

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 $p_{60\,°C}$ von 4 hPa. Die Sättigungskonzentration errechnet sich unter diesen Bedingungen zu 15,5 g/m³ p-Toluidin.

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

Ergebnisse von Arbeitsbereichsmessungen

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

Herstellung:
Bei der Hydrierung unter Druck und der Destillation im Vakuum ist nur geringe Exposition gegenüber p-Toluidin zu erwarten. Aus diesem Bereich liegen 19 personenbezogene Schichtmittelwerte vor. Zum überwiegenden Teil (75 %) liegen die Werte unterhalb von 0,1 mg/m³ (altes Messverfahren). Die restlichen Werte sind bis auf eine Ausnahme (0,6 mg/m³) kleiner als 0,2 mg/m³.

Folgende Arbeitsbereiche sind hingegen expositionsrelevant:

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

Hierzu liegen neun Messwerte zwischen 0,02 und 1,6 mg/m³ vor.

- Containerbefüllung: 0,11; 0,12; 0,18; 0,42; 0,88 mg/m³ *)
- Fassbefüllung: 0,02; 0,4 mg/m³
- Kristallisation und Schuppenabfüllung: 0,36; 1,6 mg/m³

*) fünf 2-h-Mittelwerte

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

Verarbeitung:
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 sechs personenbezogene Schichtmittelwerte beim Transport von Spundfässern mit aufgeschmolzenem p-Toluidin und Einsaugen in den evakuierten Reaktionsbehälter gemessen: 0,2 (N = 2); 0,8; 0,9 (N = 2); 1,1 mg/m³.

Hierbei wurde die oben beschriebene Sauglanze eingesetzt.

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

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

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

Von einem zweiten Verwender liegen 13 Messwerte von Arbeitsplatzmessungen für p-Toluidin bei bis zu 60 min Messzeit zwischen 0,1 und 2,1 mg/m³ vor.

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

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

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

Expositionswerte von 2000 bis 2007 [94]

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

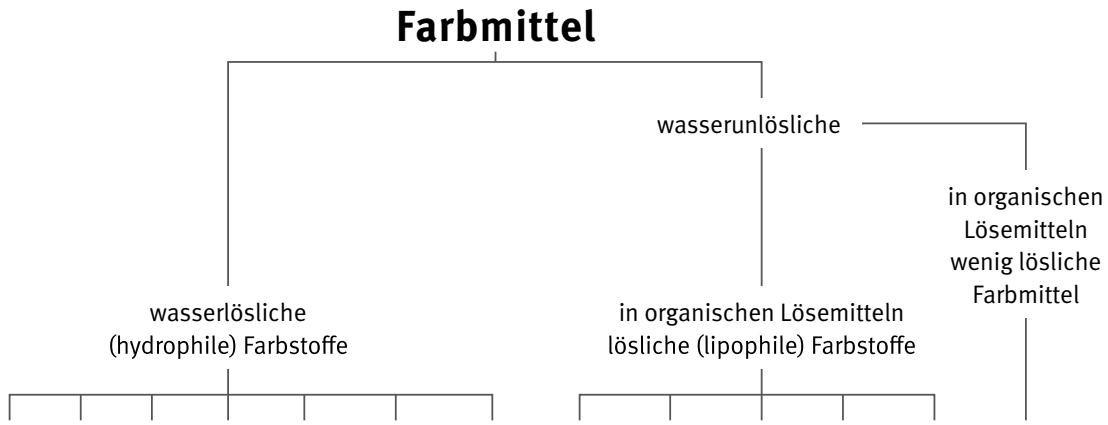
7 Synthetische organische Farbmittel

7.1 Grundlagen

Als Farbmittel (colorants) bezeichnet man alle organischen und anorganischen farbgebenden Stoffe, die natürlich vorkommen oder synthetisiert werden können. Bei anorganischen Farbmitteln handelt es sind immer um Pigmente (pigments), die im Anwendungsmedium unlöslich sind. Bei den organischen Farbmitteln gibt es neben den unlöslichen Pigmenten auch die im Anwendungsmedium lösliche Farbstoffe (dyes). Synthetische organische Farbmittel lassen sich aufgrund ihres chemischen Aufbaus unterschiedlichen Strukturklassen (z. B. Azofarbstoffe) zuordnen [102]. Im Colour Index werden sie nach ihrem Verwendungszweck, der Färbetechnik oder bestimmten chemischen Eigenschaften in Farbstofftypen bzw. Applikationsklassen eingeteilt (**Abbildung 10**).

Historisch wurden synthetische organische Farbmittel auch als „Teerfarben“ oder „Anilinfarben“ bezeichnet, da sie damals aus Produkten hergestellt wurden, die aus Steinkohlenteer gewonnen wurden. Aus Steinkohlenteer wurden Naphthalin sowie weitere aromatische Verbindungen isoliert und zur Herstellung von Anilin und einer Vielzahl anderer aromatischer Amine und Verbindungen verwendet. Diese kamen als Grundstoffe für die Synthese von organischen Farbmitteln zum Einsatz (siehe Abschnitt 7.2). Teer oder Teeröle sind keine Bestandteile der sogenannten „Teerfarben“.

Abbildung 10:
Einteilung von organischen synthetischen Farbmitteln (nach [44])



Applikationsklasse: / Strukturklasse:	Basic Basische	Acid Säure-	Mordant Beizen-	Direct Direkt-	Reactive Reaktiv-	Solubilised Vat Küpen-	Sulphur Schwefel-	Disperse Disper-sions-	Solvent Lösemittel lösliche	Mordant Beizen-	Vat Küpen-	Sulphur Dyes Schwefel-Farbstoffe	Pigment
Azo	X	X	X	X	X			X	X	X			X
Stilben					X								
Di- und Triphenylmethan	X	X							X	X			X
Xanthen	X	X							X	X			X
Acridin	X												X
Chinolin	X	X		X					X				X
Methin	X			X				X					X
Azin	X	X							X				
Oxazin	X			X						X			X
Thiazin	X								X	X	X		
Schwefel							X					X	
Anthrachinon	X	X	X		X	X		X	X	X	X		X
Indigoid		X				X					X		X
Phthalocyanin		X		X	X				X				X

Die derzeit weltweite Produktion von organischen Farbmitteln 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 Farbmittel stellen nicht die Mehrheit der weltweit produzierten Farbmittel dar [103 bis 105].

In den über 150 Jahren industrieller Herstellung organischer Farbmittel wurden mehrere Millionen farbiger Verbindungen im Labor hergestellt und auf ihre Eigenschaften und Anwendbarkeit getestet. Von diesen wurden ca. 15 000 als Farbmittel im industriellen Maßstab produziert. Aktuell werden weltweit ca. 5 000 organische Farbmittel hergestellt. Die aktuell verfügbaren Farbmittel sind in der aktuell im Internet verfügbaren Version des C.I. (siehe nachfolgende Abschnitte) abrufbar [106].

7.1.1 Die Namen der Farbmittel (Colour Index)

Um Farbstoffe und Pigmente im Sprachgebrauch einfacher zu handhaben, geben die Society of Dyers and Colourists (SDC) und die American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC) den bereits 1924 entwickelten C.I. heraus [45].

Der Colour Index vergibt für jedes Farbmittel 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. Farbmittel mit verschiedenen Anwendungen können mehr als einen C.I.-Namen haben. Jedes Farbmittel mit bekannter Struktur erhält außerdem eine fünfstellige C.I. Constitution Number. In aktuellen Sicherheitsdatenblättern findet man in der Regel den C.I.-Namen und kann so prüfen, um welchen Stoff es sich handelt.

Die von den Herstellern vergebenen Handelsnamen sind häufig aus der Historie abgeleitete Fantasiebezeichnungen, z. B. nach Persönlichkeiten (Bismarckbraun oder Viktoriablau), Reisen oder Naturbeobachtungen (Kongorot, Sambesischwarz, Saturngelb). Später wurden auch 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 Farbmittel mit gleicher Farbe in einem Sortiment, die strukturell keine Ähnlichkeit haben müssen, unterscheidet, und andererseits Angaben zu Anwendungsgebiet, Farbnuance oder anwendungstechnische Hinweise enthalten kann.

Jeder Hersteller vergibt seine eigenen Handelsnamen, zum Teil gibt es für das gleiche Farbmittel in verschiedenen Sortimenten unterschiedliche Namen. Teilweise wurden auch Sortimente mit neuen Namen eingeführt bzw. neue Systeme für die Buchstaben-/Zahlen-Kombination zur näheren Kennzeichnung des Farbmittels. Das hat z. B. zur Folge, dass ein und dasselbe Farbmittel, 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 verschiedenen 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, in der dieser Name genutzt wurde.

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

Die aufgeführten Farbstofftypen bilden die Grundlage für die C.I.-Namen. Nach dem Colour Index 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 C.I.-Namen ist im Zusammenspiel mit der C.I.-Nummer (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 C.I.-Namen nur den Farbstofftyp-Namen ohne den Farbton und ohne Zahl zugeteilt und diesen Farbstofftyp-Namen um die individuelle C.I.-Number (siehe nächsten Abschnitt) ergänzt, z. B. Acid Dye mit der C.I.-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 C.I.-Number eindeutig nachvollziehen, welcher Farbstoff zugrunde liegt.

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

Bei Pigmenten beginnt der C.I.-Name mit dem Begriff „Pigment“, dem der Name der Farbe dieses Pigments und eine individuelle Zahl angefügt wird, z. B. Pigment Red 41.

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 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 C.I.-Namen zu entnehmen. Über die Colour Index Number wird diese Information jedoch auch dem Verwender zugänglich.

Die C.I.-Number ist fünfstellig. Die ersten beiden Ziffern geben den Hinweis, welcher Farbstoffgruppe der betreffende Farbstoff zuzuordnen ist. Azofarbstoffe lassen sich an den Zahlen von 11 000 bis 36 999 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 C.I.-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 sogenannten Schulz-Nummer ein älteres, heute kaum noch benutztes System zur Erfassung von Farbstoffen.

7.2 Herstellung organischer Farbmittel

7.2.1 Verwendung aromatischer Amine bei der Synthese von Farbmitteln

Dieses Kapitel behandelt die Verwendung aromatischer Amine bei der Herstellung von organischen Farbmitteln. Chemische Grundlagen zur Herstellung von Azofarbstoffen finden sich in Abschnitt 3.3, nähere Informationen zu Herstellern und Produktionszeiträumen finden sich bei Myslak [53] und Erhard [96].

Betrachtet man dabei ausschließlich die Farbmittel, die deutsche Hersteller nach 1945 aus aromatischen Aminen produzierten, die heute in die Kategorien K1A oder K1B eingestuft sind, bleiben immer noch mehrere Hundert Farbmittel – allein fast 100 aus Benzidin.

Die Darstellung beschränkt sich deshalb auf die von deutschen Firmen nach 1945 aus 4-Aminobiphenyl, 2-Naphthylamin und 4-Chlor-o-toluidin hergestellten Farbmittel und gibt für Benzidin und o-Toluidin einige Beispiele. 1-Naphthylamin wird auch behandelt; eine Begründung wird dort gegeben.

Die Schweizer Fa. Ciba-Geigy wird wegen ihres seit 1897 betriebenen Zweigwerkes in Grenzach unter die deutschen Hersteller eingereiht.

Einen Eindruck von der Komplexität der Farbenchemie soll die im Abschnitt 7.2.5 „Benzidin“ wiedergegebene Synthese von Direct Blue 2 aus Benzol und Naphthalin vermitteln. Benzol und Naphthalin gehören zu den Substanzen, die früher aus Steinkohlenteer isoliert wurden, Die daraus hergestellten Farbmittel wurden deshalb als „Teerfarben“ bezeichnet. „Teerfarben“ waren nie selbst Bestandteil des Teers und Teer oder Teeröle waren nicht in diesen Farben enthalten.

Hinsichtlich der Produktion in Deutschland ist festzustellen, dass die Fa. Bayer die Herstellung von Farbmitteln aus 4-Aminobiphenyl bereits 1953 aufgegeben und die Fa. BASF die Herstellung des letzten Farbstoffs aus 2-Naphthylamin 1960 eingestellt hat. Bayer hat die Produktion von Benzidin 1971 beendet (siehe Kapitel 6). Gleichzeitig wurde die Herstellung von Farbstoffen aus Benzidin in der gesamten damaligen Bundesrepublik Deutschland eingestellt.

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 (siehe Abschnitt 3.6). 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 oder 2-Naphthylamin, aber 47 mit Benzidin als möglichem Spaltprodukt.

Zwar werden bei der Synthese aller Azofarbmittel aromatische Aminoverbindungen verwendet, aber das bedeutet nicht, dass aromatische Amine bei der Synthese von Farbmitteln aus anderen Substanzklassen keine Rolle spielten.

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 Anthrachinonfarbmitteln und von verwandten Farbmitteln mit polycyclischem aromatischem Grundgerüst. Mindestens 90 % der organischen Farbmittel werden aus aromatischen Aminoverbindungen hergestellt, auch dazu geben die folgenden Abschnitte Beispiele.

7.2.2 Farbmittel auf der Basis von 4-Aminobiphenyl

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

- C.I. 61595 – Acid Green 36 (**Abbildung 11**): durch Kondensation von 4-Aminobiphenyl mit 1,4-Dihydro-xyanthrachinon (Chinizarin); Handelsname: Alizarin Cyanin Grün GT,
- C.I. 28470 – Direct Green 13 (**Abbildung 12**): 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 [95].

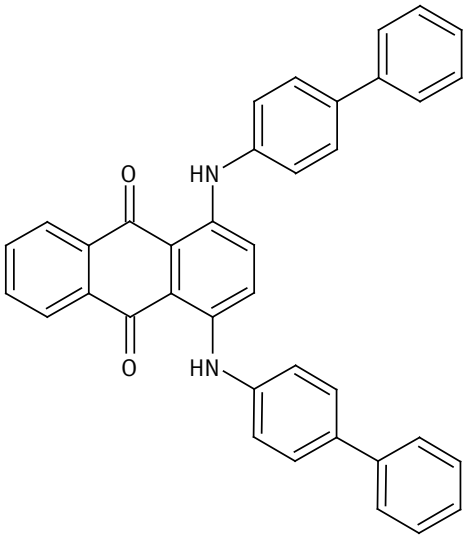


Abbildung 11:
Struktur von Acid Green 36

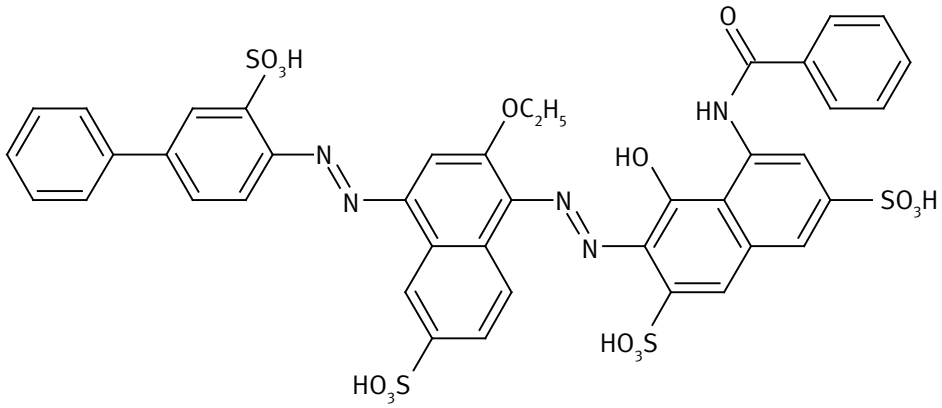


Abbildung 12:
Struktur von Direct Green 13

7.2.3 Farbmittel auf der Basis von 2-Naphthylamin

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 (**Abbildung 13**): durch Diazotieren von 2-Amino-6-nitrophenol-4-sulfonsäure, Kuppeln mit Naphthylamin und Bildung des 1 : 1 Chromkomplexes; Handelsname: Palatin Echt Grün BGN. Der Farbstoff wurde zum Färben von Wolle verwendet. Die Herstellung über 2-Naphthylamin, das wahrscheinlich aus dem Ausland bezogen wurde, wurde 1960 eingestellt [98]. Bis 1965 wurde der Farbstoff noch über den Umweg der 2-Naphthylamin-1-sulfonsäure produziert.
- C.I. 68000 – Vat Red 35 (**Abbildung 14**): durch Kondensation von 2-Naphthylamin mit 1-Nitro-anthrachinon-2-carbonsäure; Handelsname: Indanthren Rot RK. Als Küpenfarbstoff diente es zum Färben von Baumwolle, Kunstseide und Wolle. Die Produktion wurde 1956 eingestellt [97].

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

- C.I. 14920 – Acid Red 16 (**Abbildung 15**): durch Diazotieren von 2-Naphthylamin und Kuppeln mit 1-Naphthol-3,6-disulfonsäure (GR-Säure); 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 Fa. 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 [95, 107]. 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 13:
Struktur von Acid Green 45

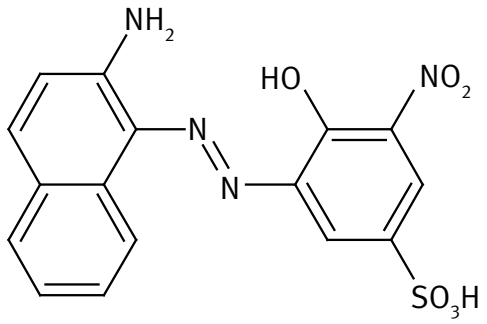


Abbildung 14:
Struktur von Vat Red 35

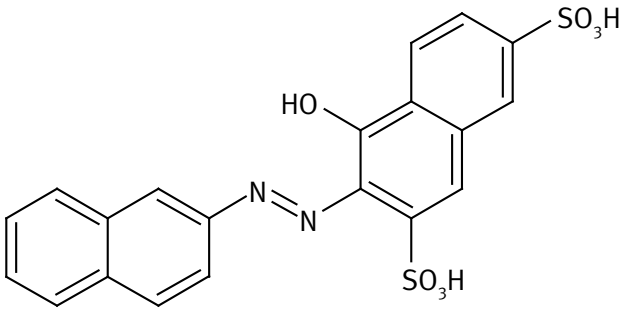
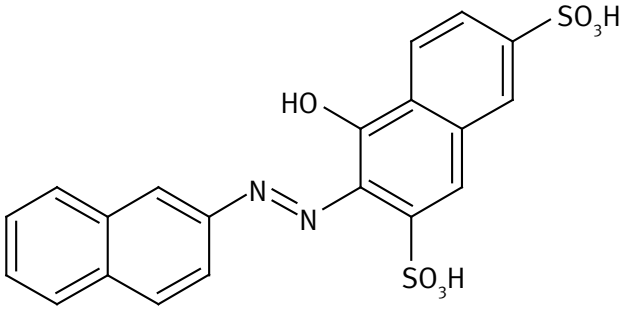


Abbildung 15:
Struktur von Acid Red 16



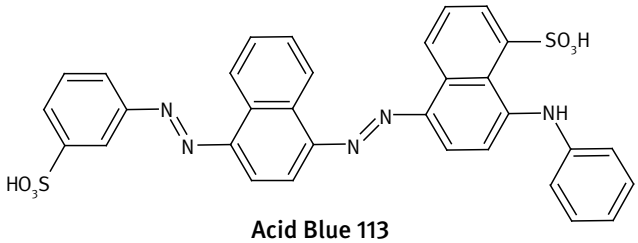
7.2.4 Farbmittel auf der Basis von 1-Naphthylamin

1-Naphthylamin war herstellungsbedingt mit 2-Naphthylamin verunreinigt (siehe Abschnitte 6.1.2) und in der 2. Auflage von 1956 und 3. Auflage von 1971 des Colour Index sind jeweils ca. 150 Farbmittel 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.

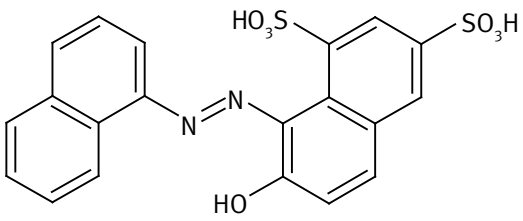
Beispiele:

- C.I. 26360 – Acid Blue 113 (**Abbildung 16**): durch Diazotieren von Anilin3-sulfonsäure (Metanilsäure), Kuppeln mit 1-Naphthylamin, erneutes Diazotieren und Kuppeln mit N-Phenyl-1-naphthylamin-8-sulfonsäure
- Hersteller und Handelsnamen:
- Fa. Bayer: Supranol Echt Cyanin 5R extra, ~ 5RT extra, Telon Echt Marineblau R
- Fa. Cassella: Perlamin Echt Marineblau WRL, Säure Leder Blau 5RN, Alphanol Blau 5RN, Alphanol Echt Marineblau 5RN
- Fa. 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
- Fa. Hoechst: Lanaperl Echt Marineblau R, Woll Echt Marineblau 5R
- Fa. 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) (siehe Abbildung 16).
- Hersteller und Handelsnamen:
- Fa. Cassella: Säure Leder Scharlach 6R, Kristall Ponceau 6R, Säure Leder Ponceau 6R.
- C.I. 18005 – Acid Violet 67 (siehe Abbildung 16), als Bariumsalz Pigment Violet 8: durch Diazotieren von 1-Naphthylamin und Kuppeln mit 1-Benzoyl-amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure
- Fa. BASF: Acid Violet 67 = Basolan Violett B, Pigment Violet 8 = Vulkanosin Violett BB.
- C.I. 26150 – Solvent Black 3 (siehe Abbildung 16): durch Diazotieren von Anilin, Kuppeln mit 1-Naphthylamin, erneutes Diazotieren, Kuppeln mit 1,8-Diaminonaphthalin und Umsetzung mit Aceton
- Fa. BASF: Sudan Tiefschwarz B, ~ BB
- Fa. Bayer: Ceres Schwarz BN
- Fa. Hoechst: Fett Schwarz HB, ~ HBN
- Fa. Wolfen: Sudan Schwarz B

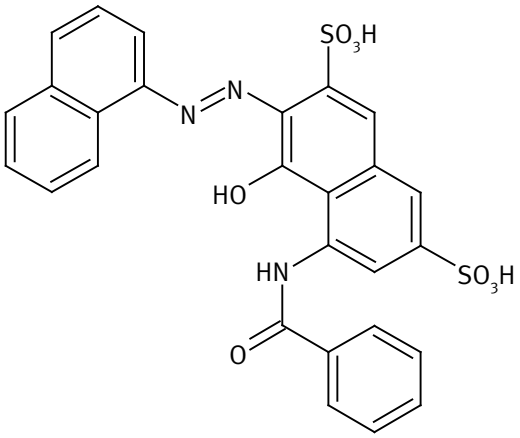
Abbildung 16:
Strukturen von 1-Naphthylamin-Farbmitteln



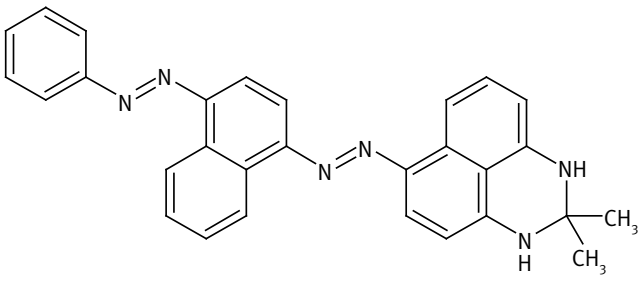
Acid Blue 113



Acid Red 44



Acid Violet, als Ba-Salz: Pigment Violet 8



Solvent Black 3

Farbstoffvorprodukte

Durch Sulfonieren von 1-Naphthylamin werden je nach Reaktionsbedingungen 1-Naphthylamin-2-sulfonsäure, -4-sulfonsäure (Naphthionsäure) oder -4,6-disulfonsäure (Dahlsche Säure II) erhalten. Die Herstellung anderer

1-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 (**Abbildung 17**).

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

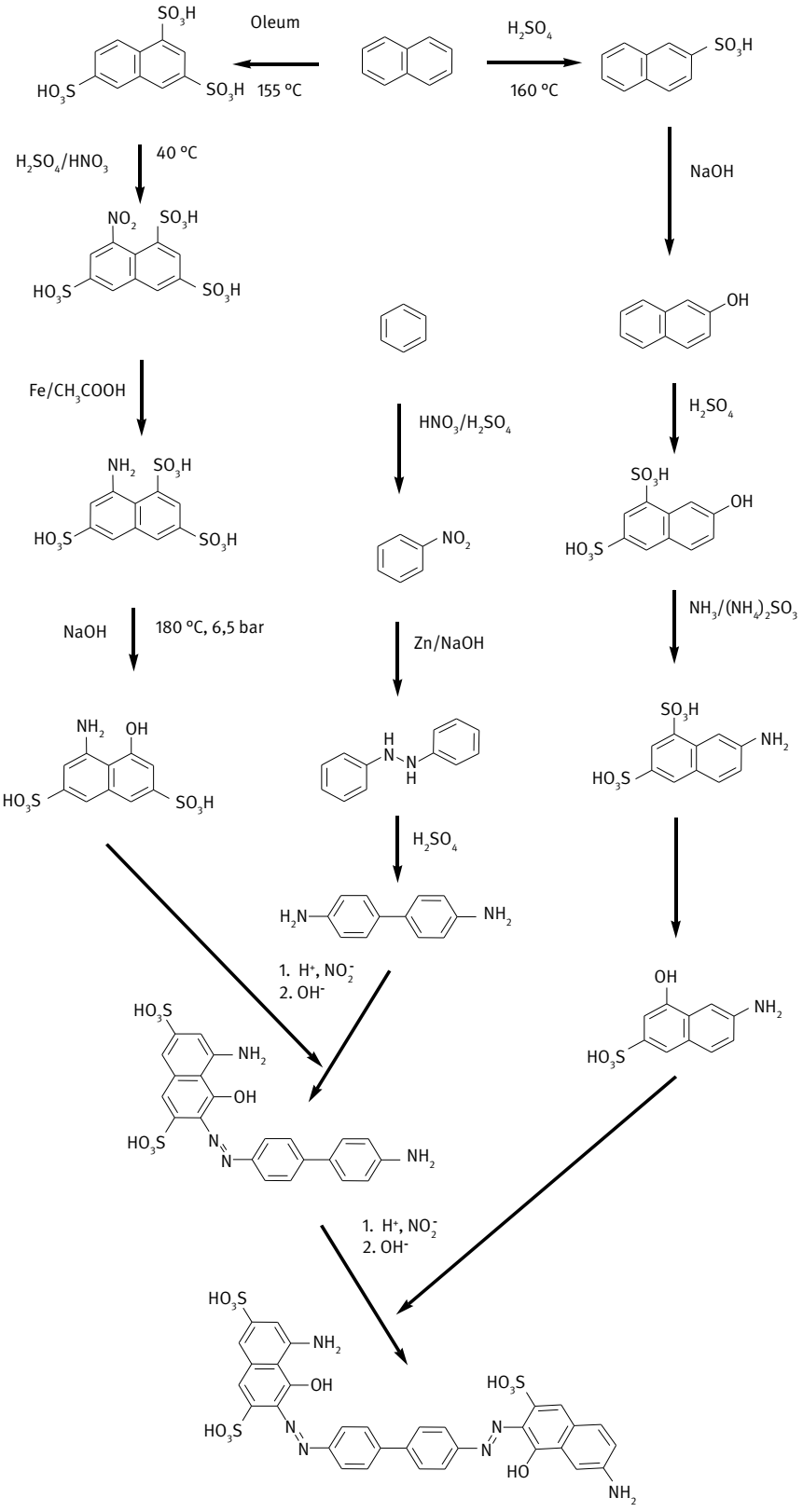


Abbildung 17:
Herstellung von Direct Blue 2

7.2.5 Farbmittel auf der Basis von Benzidin

In der 2. Auflage von 1956 und 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 (siehe Abbildung 17): 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.

Hersteller und Handelsnamen:

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

C.I. 30235 – Direct Black 38 (Abbildung 18): 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.

Hersteller und Handelsnamen:

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

C.I. 22170 – Direct Red 74 (siehe Abbildung 18): 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.

Hersteller und Handelsnamen:

- Fa. Bayer: Benzo Bordeaux BB, Chromleder Bordeaux BXX

C.I. 30165 – Direct Brown 173 (Abbildung 18): 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.

Hersteller und Handelsnamen:

- Bayer: Benzo Cuprol Braun NL
- Wolfen: Cuproxon Braun BRL
- BASF hat einen einzigen Farbstoff aus Benzidin hergestellt.

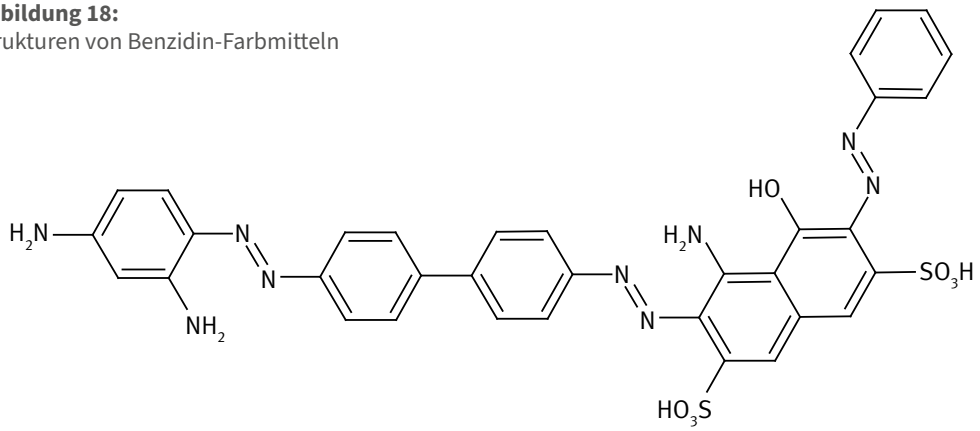
C.I. 70695 – Vat Brown 31 (**Abbildung 18**): durch Kondensation von Benzidin mit 2 Mol 1-Nitro-anthrachinon-2-carbonsäure und Ringschluss (Abbildung 10.8).

Handelsname: Indanthren Rotbraun R

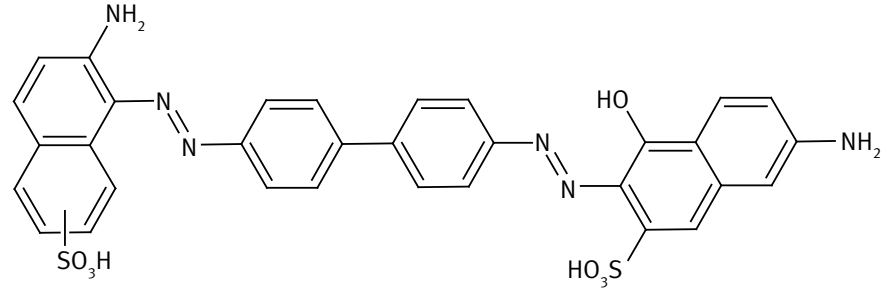
Das in der 3. Auflage des Colour Index der Fa. BASF zugewiesene Direct Black 38 (siehe oben) wurde dort nicht hergestellt, sondern von Bayer gekauft, umetikettiert und als Lurazol Schwarz BA oder Papier Schwarz BA verkauft.

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

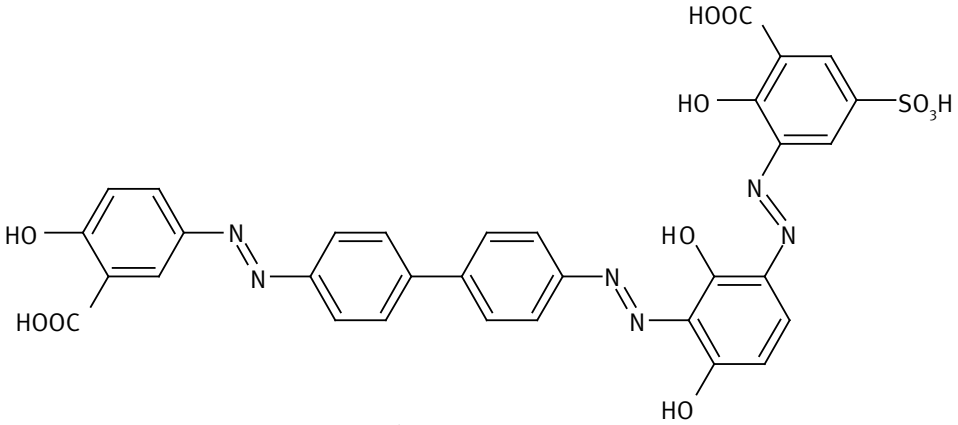
Abbildung 18:
Strukturen von Benzidin-Farbmitteln



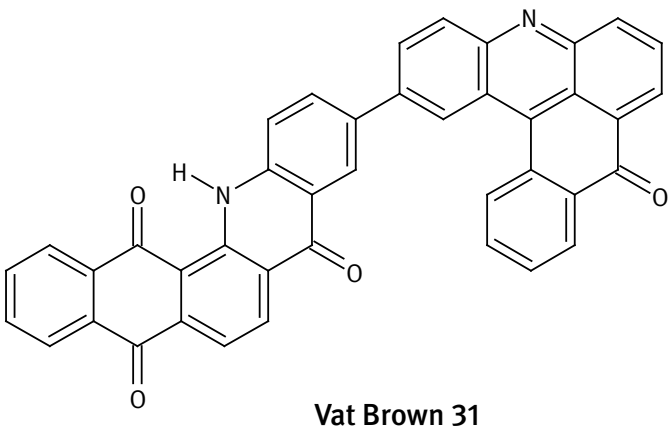
Direct Black 38



Direct Red 74



Direct Brown 173



Vat Brown 31

Farbstoffvorprodukte

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

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 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.

7.2.6 Farbmittel auf der Basis von 4-Chlor-o-Toluidin

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:

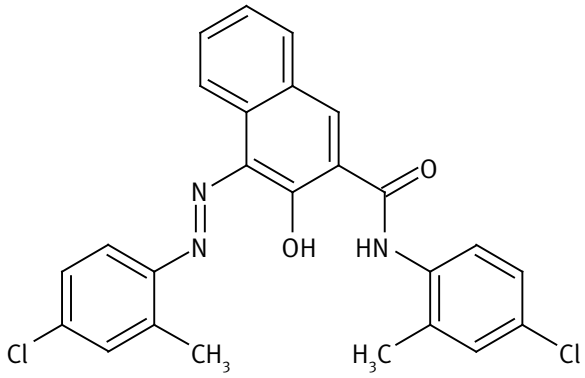
C.I. 12420 – Pigment Red 7 (**Abbildung 19**): durch Umsetzung von 2-Naphthol-3-carbonsäure mit 4-Chlor-o-toluidin und Phosphortrichlorid zum Amid, Diazotieren von 4-Chlor-o-toluidin und Kuppeln mit dem Amid.

Hersteller und Handelsnamen:

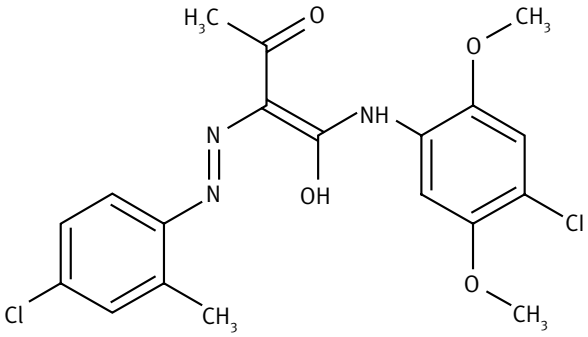
- Fa. Ciba: Irgalit Rot CPV 6, ~ 4RH, ~ 4RLDX, Microsol Rot B, ~ BN, Pergantin Rot BN-LA, Unispers Rot 4RH-E, Irgafin Kirsch Rot T
- Fa. Hoechst: Permanent Rot F4RH

C.I. 11765 – Pigment Yellow 49 (siehe Abbildung 19): 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.

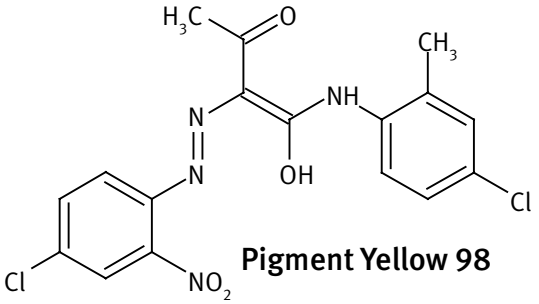
Abbildung 19:
Strukturen von 4-Chlor-o-toluidin-Farbmitteln



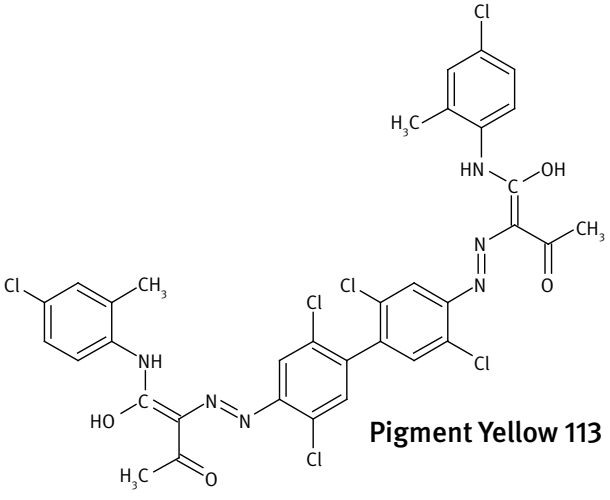
Pigment Red 7



Pigment Yellow 49



Pigment Yellow 98



Pigment Yellow 113

Hersteller und Handelsname:

- Fa. Ciba: Microsol Gelb 4GN

C.I. 11727 – Pigment Yellow 98 (siehe Abbildung 19): durch Umsetzung von Acetessigester oder Diketen mit 4-Chlor-o-toluidin zum Acetessigsäureamid, Diazotieren von 2-Nitro-4-chloranilin und Kuppeln auf den Acetessigsäurerest.

Hersteller und Handelsname:

- Fa. Hoechst: Hansa Brillantgelb 10GX

C.I. 21126 – Pigment Yellow 113 (siehe Abbildung 19): 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.

Hersteller und Handelsnamen:

- Fa. 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.

7.2.7 Farbmittel auf der Basis von o-Toluidin

In der 2. Auflage des Colour Index von 1956 sind ca. 70 Farbmittel aufgeführt, die damals aus o-Toluidin hergestellt wurden. In der 3. Auflage von 1971 sind 80 Farbmittel 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 20**).

Hersteller und Handelsnamen:

- Fa. BASF: Solvent Violet 10 (auch Spritechtrot 3B, A.V.9 oder Echtsäureviolett ARR), Basacid Rot 498
- Fa. Ciba: Acid Violet 9 (auch Kiton Fuchsin A2R), Oxanal Violett A2R, Echt Leder Violett 4RN, Kiton Violett 4RN, Seifen Violett 4RN, Erio Fuchsin A2R

C.I. 42520 – Basic Violet 2: durch Kondensation von o-Toluidin und Formaldehyd zu 3,3′-Dimethyl-4,4′- diaminodiphenylmethan (K1B) und Umsetzung mit o-Toluidin in Gegenwart eines Oxidationsmittels (siehe Abbildung 20).

Hersteller und Handelsnamen:

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

C.I. 21095 – Pigment Yellow 14: durch Umsetzung von Acetessigester oder Diketen mit 3,3′-Dichlorbenzidin zum Bisacetessigsäureamid, Diazotieren von o-Toluidin und Kuppeln auf die Acetessigsäurereste (siehe Abbildung 20).

Hersteller und Handelsnamen:

- Fa. BASF: Acnalin Gelb 2GR, Segnale Gelb 2GR, Termosolido Gelb 2GR, Vulcol Echt Gelb GR
- Fa. 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
- Fa. Hoechst: Permanent Gelb G, Vulkan Echt Gelb G

C.I. 12005 – Solvent Red 2: durch Diazotieren von o-Toluidin und Kuppeln mit 1-Naphthol (siehe Abbildung 20).

Hersteller und Handelsnamen:

- Fa. Wolfen: Sudan Braun 3B (1956 – 1975)
- Fa. Siegle: Fettbraun S (1956 – 1975)

Die Herstellung dieser Farbstoffe wurde spätestens 1992 eingestellt.

C.I. 26105 – Solvent Red 24: Diazotieren von o-Toluidin, Kuppeln mit sich selbst zu 4-o-Tolylazo-o-toluidin (K2), Diazotieren des Zwischenprodukts und Kuppeln mit 2-Naphthol.

Hersteller und Handelsnamen:

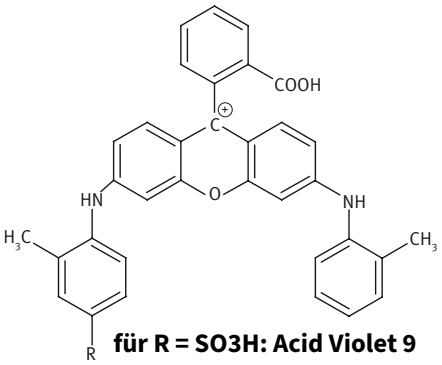
- Fa. BASF: Sudan Rot BB (1963-1982), Sicostyren Rot 38-005 (1987-1992); Stenoplast Rot G-BN (1987-1992), Sudan Rot 380 (1987-1998), Thermoplast X Rot 380 (1987-1992)
- Fa. Bayer: Ceres Rot BB (1971-1987)
- Fa. Ciba: Fett Rot B (1956-1963); Öl Rot 7, ~ 47 (1956-1963); Öl Scharlach 48 (1956-1963)
- Fa. Hoechst: Fett Rot BB (1971-1987)
- Fa. Siegle: Fett Rot BB (1956-1975)
- Fa. Wolfen: Sudan Rot BB (1956-1987)

Die lipophilen Azofarbstoffe aus der Solvent Red-Gruppe wurden und werden vielfach zur Einfärbung von Mineralölprodukten verwendet (siehe Abschnitt 7.4).

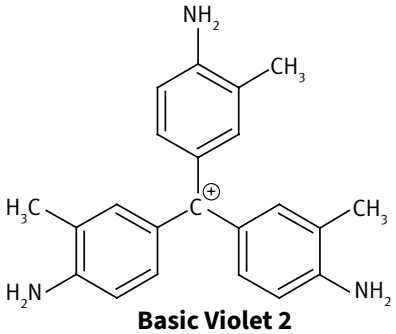
Dazu zählen auch zwei „Solvent Red 19 ähnliche“ Farbstoffe, die nur durch ihre CAS-Nummern charakterisiert werden (CAS-Nr. 56358-09-9, CAS-Nr. 57712-94-4):

Dieses Farbstoffgemisch wird von der Fa. BASF hergestellt (Handelsname Sudan Rot 462, Abbildung 20). Es 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. Seit 1978 gehören diese „Solvent Red 19 ähnlichen“ Farbstoffe zu den im Mineralölsteuer- bzw. Energiesteuergesetz vorgeschriebenen Farbstoffen zur Kennzeichnung von steuerlich begünstigten Mineralölprodukten (siehe Abschnitt 7.4.1).

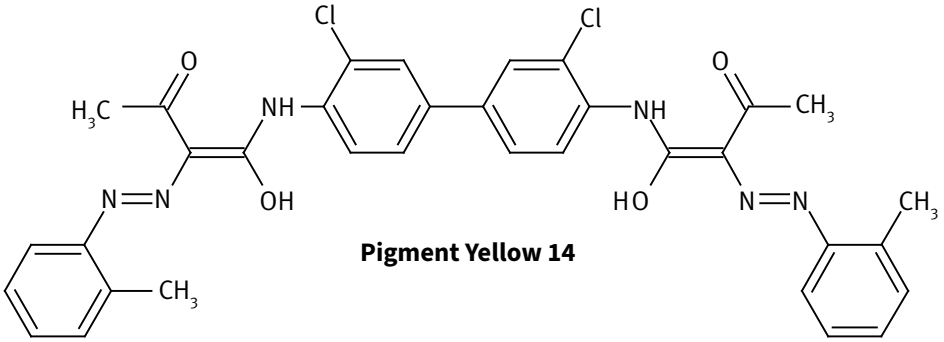
Abbildung 20:
Strukturen von o-Toluidin-Farbmitteln



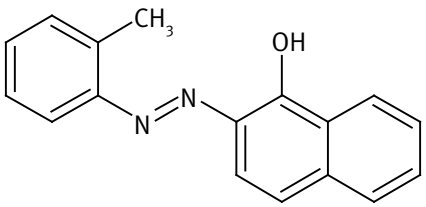
für R = SO3H: Acid Violet 9
für R = H: Solvent Violet 10



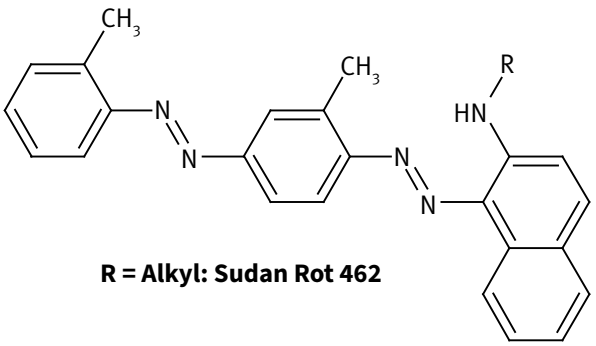
Basic Violet 2



Pigment Yellow 14



Solvent Red 2



R = Alkyl: Sudan Rot 462

7.2.8 Expositionen in der Farbmittelproduktion

Zu Zeiten der Verwendung von 4-Aminobiphenyl, 2-Naphthylamin oder Benzidin wurden fast 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^3 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^3 o-Toluidin anzusetzen. Hautkontakt konnte beim versehentlichen Berühren des Tauchrohrs auftreten. Dies trat jedoch höchstens gelegentlich auf.

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 [108].

In den 1970er-Jahren wurden zunehmend die flüssigen Amine und 1-Naphthylamin als Schmelze in Tanklägern 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 Kapitel 6).

7.3 Verwendung hydrophiler Azofarbstoffe

Hydrophile Azofarbstoffe sind wasserlöslich und eignen sich daher zur Anwendung in Bereichen, in denen wässrige Medien zum Färben von Produkten verwendet werden, beispielsweise für Textilien, Leder oder Papier.

Hydrophile Azofarbstoffe kommen in Abhängigkeit von den Farbstofftypen bei der Einfärbung folgender Produkte zum Einsatz [53] (siehe Abschnitt 7.1 und die branchenbezogenen Kapitel).

- Acid Dyes (saure Farbstoffe)
  Die wichtigste Verwendung der sauren Farbstoffe ist die Textilfärbung. Sie werden außerdem verwendet zur Färbung von Leder, Papier, Jute, Stroh, eloxiertem Aluminium, Insektiziden, Düngemitteln, Kunststoffen, Holzbeizen, Klarlacken, Lasuren und Kosmetika, aber auch von Nahrungsmitteln und Getränken.
- Basic Dyes (basische Farbstoffe)
  Farbstoffe dieses Typs dienen vor allem zur Färbung von Textilien, Papier und Leder.
- Direct Dyes (Direktfarbstoffe)
  Diese Farbstoffe werden vor allem zur Textilfärbung, aber auch zur Färbung von Papier und Leder verwendet. Außerdem finden/fanden sie sehr breite Verwendung zur Färbung von zahlreichen anderen Materialien: Tinte, Wasserfarben, Holzbeizen, einigen Druckfarben (z. B. Flexodruckfarben), Kunstharz (Kasein- und Formaldehyd-Plaste), regenerierte Zellulose, Zellglas, Kosmetika wie Haarfarben und Seife.
- Mordant Dyes (Beizenfarbstoffe)
  Diese Farbstoffe werden vor allem zur Färbung von Wolle verwendet, in geringem Ausmaß auch für Seide, Nylon, Leder, Pelze, Papier und eloxiertes Aluminium.

7.4 Verwendung lipophiler Azofarbstoffe

Die meisten lipophilen Azofarbstoffe gehören zur Gruppe der Solvent Dyes (Lösefarbstoffe, siehe Abbildung 10). Solche Farbstoffe werden vor allem verwendet zur Färbung von Spiritus- und Öl-Holzbeizen, Lasuren und Transparentlacken, Tinte für Kupferdruck (Tiefdruck), Bedeckung von Kopierpapier und Schreibmaschinenbändern, für Kugelschreiber, einige Druckfarben, Färbung von Fetten, Ölen, Wachsen (Kerzen), Rissprüfmitteln, Poliermitteln, für die Massenfärbung von synthetischen Polymeren (PVC, Zelluloseazetat, Zelluloid), Polystyrol, Formaldehyd- und Harnstoffharze [53].

Bei einigen dieser Anwendungen können auch Azopigmente zum Einsatz kommen, sodass geprüft werden muss, ob in den Produkten lösliche Azofarbstoffe, unlösliche Azopigmente oder Farbmittel anderer Strukturklassen enthalten waren (siehe branchenspezifische Kapitel).

7.4.1 Farbstoffe für Mineralölprodukte und synthetische Schmierstoffe

Die Einfärbung von Mineralölprodukten und synthetischen Schmierstoffen dient der Kennzeichnung, Sichtbarmachung oder Unterscheidung verschiedener Produkte, z. B.:

- Markierung von steuerbegünstigten Mineralölprodukten (unter anderem Heizöl, Abschnitt 7.4.2), um Steuermissbrauch zu verhindern,
- Sichtbarmachen bereits geschmierter Stellen (Abschnitt 12.5.3),
- Nachweis der Dichtigkeit bei Einsatz von Hydraulikölen (Abschnitt 12.5.2) oder Fehlstellen durch Rissprüfmittel (Abschnitt 12.2),
- Unterscheidung verschiedener Anwendungszwecke von Ölen (z. B. Automatikgetriebeöle, Abschnitt 12.5.2),
- Kenntlichmachen von halogenierten Schmierstoffen oder verbleiten Kraftstoffen (Abschnitt 12.5.2),
- Kraftstoffe zur Unterscheidung der Marke oder der Oktanzahl (Abschnitt 12.5.1).

Bei roten und gelben Farbtönen handelt es sich oft, aber nicht immer um Azofarbstoffe. Für die Blaufärbung von Mineralölprodukten sind Anthrachinonfarbstoffe gebräuchlich, für Grüntöne eine Mischung aus gelben und blauen Farbstoffen [109].

Der Anteil eingefärbter Mineralölprodukte oder synthetischer Schmierstoffe insgesamt ist gering.

Rotfärbung

Zur Rotfärbung von Mineralölprodukten wurden bzw. werden oft Azofarbstoffe aus der Solvent-Red-Gruppe verwendet, die in Deutschland häufig auch als „Sudanrot“ bezeichnet werden. Ursprünglich ist der Name „Sudan“ ein eingetragenes Warenzeichen der Fa. BASF. Bei Solvent Red handelt es sich um eine Reihe verschiedener Verbindungen, die je nach ihrer Struktur unterschiedliche aromatische Amine abspalten können, von denen nur ein Teil als krebserzeugend der Kategorie 1B eingestuft ist (**Tabelle 8**). Davon gilt nur o-Toluidin als humankanzerogenes aromatisches Amin im Sinne der BK-Nr.1301.

Nicht alle Solvent-Red-Farbstoffe gehören zu den Azofarbstoffen. Ein Beispiel dafür ist der Xanthenfarbstoff Solvent Red 49 (Rhodamin B Base, CAS 509-34-2).

Tabelle 8:
Typische Sudanrot-Farbstoffe zur Einfärbung von Mineralölprodukten [96, 109, 110]

Sudan®-Farbstoff	CAS-Nr.	C.I.-Name	C.I.-Nr.	Freisetzbare aromatische Amine
Sudanrot G	1229-55-6	Solvent Red 1	12150	o-Anisidin (K1B)
Sudanrot R	6410-20-4	Solvent Red 17	12155	p-Kresidin (K1B)
Sudanrot 7B	6368-72-5	Solvent Red 19	26050	p-Aminoazobenzol (K1B),
Sudanrot 462/ Sudanrot M 462	56358-09-9 57712-94-4 (Gemisch)	Solvent Red „19 ähnlich“	- -	beide: o-Toluidin (K1B), o-Aminoazotoluol (K1B)
Sudan III/ Sudan Red III	85-86-9	Solvent Red 23	26100	p-Aminoazobenzol (K1B)
Sudan IV/ Sudan Rot 380/ Sudanrot BB	85-83-6	Solvent Red 24	26105	o-Toluidin (K1B), o-Aminoazotoluol (K1B)
Sudanrot B	3176-79-2	Solvent Red 25, Solvent Red 135	26110	m-Toluidin (nicht krebserzeugend)
Sudan Red 402/ Sudan M Red 412	85203-90-3	Solvent Red 215	- -	o-Toluidin (K1B), o-Aminoazotoluol (K1B)
Sudan Red 500 NF	56358-10-2	Solvent Red (500)	-	m-Toluidin (nicht krebserzeugend)

Solvent Red 2 (CAS 5098-94-2, C.I. 12005) ist ein Azofarbstoff, der o-Toluidin abspalten kann und in Deutschland als Sudanbraun oder Fettbraun vermarktet wurde (siehe Abschnitt 7.2.7) [53, 96, 111].

Weitere Vertreter der Solvent-Red-Gruppe wie Solvent Red 26 (CAS 4477-79-6, C.I. 26120, Abspaltung von o-Toluidin) wurden in Deutschland nicht hergestellt. Laut Myslak [48] gab es lediglich zwei rote Azofarbstoffe mit 2-Naphthylamin als Kupplungskomponente, die zur Einfärbung von Mineralölprodukten geeignet waren. Solvent Red 5 (CAS 3025-77-2, C.I.11385) wurde nie in Deutschland produziert und kann strukturbedingt kein 2-Naphthylamin abspalten. Solvent Orange 8 (CAS 2653-66-9, C.I. 12175) wurde nur bis Anfang der 1950er-Jahre in der chemischen Fabrik Griesheim-Elektron hergestellt.

Solvent Red 164

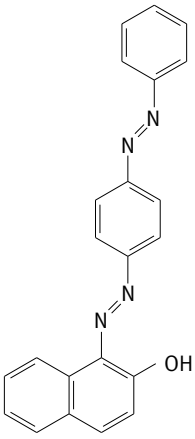
Ein weiterer Farbstoff für Mineralölprodukte ist Solvent Red 164, der unter den beiden CAS-Nummern 92257-31-3 (Abspaltung von o-Toluidin) und 71819-51-7 erhältlich ist. Nach den vorliegenden Informationen besteht Solvent Red 164 aus einem Isomerengemisch, das in seiner Struktur ähnlich zu Solvent Red 26 ist, allerdings zur Verbesserung der Lipophilie weitere Alkylsubstituenten enthält (**Abbildung 21**; 2-Naphthol, 1-[[4-(phenylazo)- phenyl] azo]-, ar-heptyl ar',ar''-Methylderivate). 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.

Der berufliche Umgang mit Solvent Red 164-basierten Produkten führt offenbar nicht zu einer relevanten Belastung mit o-Toluidin. So zeigten Biomonitoring-Untersuchungen 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 [100].

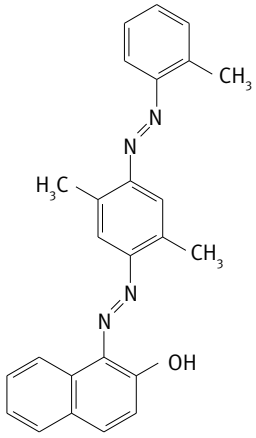
7.4.2 Steuerbegünstigte Mineralöle, Heizöl

Mineralöl unterliegt in Deutschland der Mineralölsteuer. Ausnahmen regelt das Mineralölsteuergesetz bzw. seit 2006 das Energiesteuergesetz [112]. Zur Vermeidung von Missbrauch und Steuerhinterziehung werden steuerbegünstigte Mineralöle (insbesondere Heizöl EL, EL = extra leichtflüssig) mit einem Farbstoffgemisch versetzt.

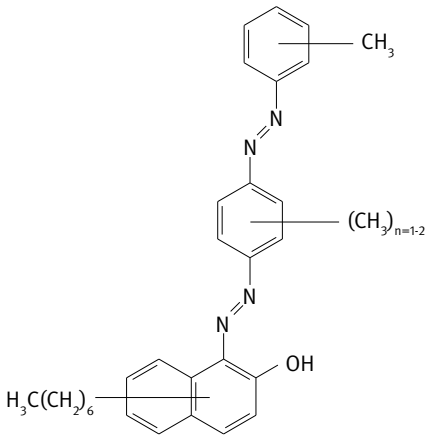
Abbildung 21:
Strukturen der Azofarbstoffe Solvent Red 23, 26 und 164



Solvent red 23
CAS-Nr.: 85-86-9
1-[4-(Phenylazo)phenylazo]-2-naphthol



Solvent red 26
CAS-Nr.: 4477-79-6
1-[[2,5-Dimethyl-4-[(2-methylphenyl)-azo]phenyl]azo]-2-naphthol



Solvent red 164
CAS-Nr.: 92257-31-3; 71819-51-7
2-Naphthol, 1-[[4-(phenylazo)phenyl]azo]-, ar-heptyl ar',ar''-Methylderivate

Farbstoffe laut Mineralölsteuergesetz

Das Mineralölsteuergesetz 1964 schrieb ab seiner Aktualisierung von 1975 (BGBI. I (1975) Nr. 31) zur Markierung steuerbegünstigter Mineralöle den pulverfömigen 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 (BGBI. 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 das als krebserzeugend (K1B) eingestufte o-Toluidin abspalten. Beide Farbstoffe werden häufig als „Solvent Red 19 ähnlich“ bezeichnet und als Gemisch verwendet (Handelsname auch Sudanrot M 462, siehe Abschnitt 7.2.7).

Einfärbung von Heizöl

Heizöl EL wurde und wird eingefärbt, um die missbräuchliche Verwendung als Dieselkraftstoff zu verhindern [113]. 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 oben genannten roten Azofarbstoffe zugesetzt [113]. In der Regel wird die Azofarbstoffmischung Sudanrot M 462 verwendet. Laut Auskunft der Fa. Aral werden 4,1 bis 4,9 mg/l (ca. 0,0005 %) eines roten Azofarbstoffes zugegeben [114].

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.

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.

7.5 Azofarbmittel in der DDR

Nach Chemikalien-Nachweiskatalog von 1987 [115] wurden die in **Tabelle 9** aufgeführten krebserzeugenden Azofarbstoffe in der DDR produziert. Im Chemiekombinat Bitterfeld/Wolfen und seinem Vorläufer wurden im Zeitraum 1956 bis 1975 Sudan Braun 3B (Solvent Red 2, CAS-Nr. 5098-94-2) und im Zeitraum 1956 bis 1987 Sudan Rot BB (Solvent Red 24, CAS 85-83-6, C.I. 26105) hergestellt, die o-Toluidin abspalten können [53, 96].

Tabelle 9:
1986 in der DDR produzierte krebserzeugende Azofarbstoffe (K1B)

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

8 Gummiindustrie

Zur Herstellung von Gummiartikeln sind eine Vielzahl von Substanzen notwendig, die aus unterschiedlichsten Mischungen je nach Anwendungszweck hergestellt werden. Als Komponenten wurden und werden unter anderem aromatische Amine verschiedenen Typs 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.

Das Gefahrstoffinformationssystem Chemikalien (GisChem) der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und Chemische Industrie (BG RCI) und der Berufsgenossenschaft Holz und Metall (BGHM) führt unter der Branche „Chemie – Herstellung technischer Gummiartikel“ zahlreiche Chemikalien auf (www.gischem.de). **Tabelle 10** enthält eine Übersicht ausgewählter aromatischer Amine, die in der Gummiindustrie eine Rolle spielen.

Herstellungsprozess

Der Prozess der Herstellung von Gummiartikeln gliedert sich in mehrere Arbeitsschritte. In Misch- und Ansetzräumen werden die Chemikalien in Eimern oder Beuteln rezepturbezogen eingewogen und über eine Bandanlage oder manuell einem Innenmischer (Kneter) zugeführt. Die im Innenmischer anfallende Rohgummimasse wird über Walzwerke und Kalander ausgewalzt und dann mit formgebenden Maschinen, wie weiteren Walzwerken und Extrudern, zu Puppen, Schnüren, Bändern oder Bahnenware verarbeitet.

Bei der anschließenden Vulkanisation des Rohgummis findet je nach beabsichtigter Anwendung eine chemische Vernetzung statt, wobei Zuschlagstoffe verändert oder unverändert in die Gummimasse eingebettet werden.

Aufgrund der hohen Temperatur werden Stäube, die aromatische Amine enthalten können, 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 10:
Übersicht ausgewählter aromatischer Amine aus der Gummiindustrie

Name*	Abkürzungen (Auswahl)	CAS-Nummer	Einstufung nach CLP-Verordnung
4-Aminobiphenyl	4-ABP	92-67-1	K1A
Anilin		62-53-3	K2
Benzidin		92-87-5	K1A
4,4-Bis(α,α-dimethylbenzyl) diphenylamin		10081-67-1	
4,4′-Diaminodiphenylmethan	DADPM, DAPM, DDM, DDPM, MDA	101-77-9	K1B
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, DNP	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	
1-Naphthylamin	ANA	134-32-7	

Name*	Abkürzungen (Auswahl)	CAS-Nummer	Einstufung nach CLP-Verordnung
2-Naphthylamin	BNA	91-59-8	K1A
o-Phenylendiamin	OPD, OPDA	95-54-5	K2
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	K2
2,3-Toluylendiamin	2,3-TDA	2687-25-4	
2,4-Toluylendiamin	2,4-TDA	95-80-7	K1B
2,6-Toluylendiamin	2,6 TDA	823-40-5	
1-(o-Tolyl)biguanid	OTBG	93-69-6	
2,4-Xylidin		95-68-1	

* 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.

8.1 Aromatische Amine als Alterungsschutz- und Antioxidationsmittel

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

8.1.1 Einwirkung BK-relevanter aromatischer Amine

4-Aminobiphenyl

Diese Verbindung wurde als Rohstoff ca. bis 1960 in der Gummiindustrie als Antioxidationsmittel eingesetzt und ist als krebserzeugend (Kategorie 1A) eingestuft. Eine Einwirkung ist bis Mitte der 1950er-Jahre für die USA nachgewiesen [116]. 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 [30]. 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 (0,013 mg/kg bzw. 0,0000013 Gew.-%), also weit unterhalb dieser Schwelle, hin [117]. Das erste Messverfahren für 4-Aminobiphenyl wurde in den 1960er-Jahren publiziert. Daher liegen für die Zeit der Anwendung keine Daten zur Höhe der Einwirkung 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. Diese Verbindungen enthielten Verunreinigungen von 2-Naphthylamin (BNA), das als krebserzeugend (Kategorie 1A) eingestuft ist (**Tabelle 11**).

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. 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 war als Verunreinigung in PAN enthalten. 1-Naphthylamin (ANA) als Ausgangsprodukt von PAN enthielt in den 1950er-Jahren BNA-Verunreinigungen von mindestens 5 %, Ende der 1960er-Jahre noch bis zu 0,5 % (5 000 mg/kg), 1977 waren es nur noch wenige mg/kg [96]. Aus dem Ausland liegen Stichproben mit Konzentrationsangaben von bis zu 4 % BNA in ANA vor, nach 1970 weniger als 1 % [30]. Bei der Weiterverarbeitung von ANA zu PAN ist herstellungsbedingt von einer Abnahme der Verunreinigungen auf ungefähr ein Zehntel auszugehen [118]. Diese Reduzierung erfolgt durch die Reaktion zu PBN sowie die

Abtrennung von BNA in der Mutterlauge bei der Isolierung des Produktes.

Dies deckt sich mit Ermittlungen der BG RCI in der chemischen Industrie, die BNA-Gehalte in PAN von bis zu 500 mg/kg bis 1967, bis 50 mg/kg für den Zeitraum zwischen 1968 und 1979 sowie einen Gehalt unter 3 mg/kg nach 1979 ergaben [119].

Nach den Angaben im Handbuch der Gummiindustrie [120] enthielt PAN keine nachweisbaren Mengen an BNA (Bestimmungsgrenze vermutlich bei 20 mg/kg). In den 1980er-Jahren war die Fa. Bayer der einzige Produzent von PAN in der Europäischen Gemeinschaft. Dieses Produkt enthielt > 99 % PAN mit Verunreinigungen von < 3 mg/kg BNA [121]. Für ein amerikanisches Produkt war in einem Sicherheitsdatenblatt der Fa. Rhône-Poulenc aus dem Jahr 1990 eine Verunreinigung von maximal 50 mg/kg BNA angegeben [121], was jedoch nicht bedeutet, dass diese Konzentration tatsächlich enthalten war.

In der ehemaligen DDR wurde PAN nicht produziert [121]. 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.

PBN wird in der Regel nicht aus BNA hergestellt. Trotzdem kann sich BNA als Verunreinigung aus PBN durch eine Spaltung unter Bildung von Phenol unter diesen Reaktionsbedingungen bilden. Ein Bericht der MAK-Kommission von 1978 nennt „frühere“ Verunreinigungen von 20 bis 100 ppm, die „später“ auf 1 ppm (= mg/kg) abgesenkt werden konnten, ohne die Zeiträume zu spezifizieren [122]. Eine Abfrage der BG RCI bei der chemischen Industrie in der Bundesrepublik ergab BNA-Gehalte von 500 mg/kg bis 1967 und Werte bis 50 mg/kg für den Zeitraum bis 1979 und deutlich darunter für spätere Zeiträume, da das Herstellungsverfahren umgestellt wurde.

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 [123]. Es kommt auch unter dem Namen Agerite White, Aceto Dipp und Nonox cl mit Reinheiten von 98 % in den Handel.

Tabelle 11:
Maximalwerte von BNA in Alterungsschutzmitteln vom Phenylnaphthylamin-Typ (PBN, PAN)

Verunreinigung	2-Naphthylamin (BNA) in mg/kg		
Alterungsschutzmittel/ Diagonalteilung/Zeitraum	PAN	PBN	Quellen
bis 1960	1 000	1 000	[124], Herstellerangaben
1961 bis 1970	500	500	[124], Herstellerangaben, [122], [120]
1971 bis 1980	50	50	[124], Herstellerangaben, BGRCI, [122], [120]
ab 1981 bis 1990[1)]	3 [2)]	3	Herstellerangaben, BGRCI, [121], [122]

1) Ab Anfang der 1990er-Jahre wurden PAN und PBN nicht mehr für die Gummiindustrie produziert.
2) in der BRD (BAYER), in ausländischen Produkten (USA) sind bis maximal 50 mg/kg BNA möglich [121]

8.1.2 Einwirkung nicht BK-relevanter aromatischer Amine

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.

Die Substanzen werden unter vielen verschiedenen Handelsnamen vermarktet, Gemische dieser Verbindungen mit weiteren gesonderten Namen wie „Black Rubber Mix“. Ein Beispiel ist N-(1,3-Dimethylbutyl)-N′-phenyl-p-phenylendiamin, das unter anderem unter den Namen Vukanox 4020, Santoflex 13, Permanax 120, Diafen 13, Flexzone 7L, UOP 588 und Wingstay 300 vertrieben wird.

Die Phenylendiamine und ihre Derivate gehören nicht zu den humankanzerogenen aromatischen Aminen im Sinne der BK-Nr. 1301.

Weitere Alterungsschutz- und Antioxidationsmittel ohne BK-Relevanz

Hier sind Diphenylamine mit Substituenten wie Alkyl-, Alkoxy- oder phenolischer Hydroxyfunktion zu nennen. So kommt 4,4-Bis(α,α-dimethylbenzyl)diphenylamin unter dem Namen Aryl Amine Oxidant 455 in den Handel. Verwandt sind N,N′-Diphenylalkandiamine wie N,N′-Diphenylethylendiamin, das unter den Namen NODX und Stabilite in den Handel kommt.

Toluylendiamine werden nur in wenigen Veröffentlichungen zur Gummiindustrie genannt [125]. Dies deutet darauf hin, dass sie kaum oder in weit zurückliegenden Zeiten eingesetzt wurden.

Dimethylaniline (Xylidine) und ihre Derivate wurden in der Gummiindustrie im Gemisch mit anderen Antioxidantien in geringem Umfang eingesetzt [126].

Bei den hier genannten Verbindungen handelt sich nicht um krebserzeugende aromatische Amine im Sinne der BK-Nr. 1301.

8.2 Aromatische Amine als Vernetzer und Vulkanisationsbeschleuniger

Als Vernetzer und Vulkanisationsbeschleuniger kommen in der Gummiindustrie Produkte aus verschiedenen Stoffgruppen zum Einsatz, unter anderem aromatische Amine wie 4,4‘-Diaminodiphenylmethan, Guanidine, aromatische Imine oder Dithiocarbamate.

Benzidin (humankanzerogen, K1A) wurde in der Vergangenheit neben vielen anderen Verbindungen als Vernetzer in der Gummiindustrie verwendet. Die wenigen vorliegenden Daten deuten darauf hin, dass es ab 1960 für diese Zwecke nicht mehr eingesetzt wurde.

8.2.1 Guanidine

Guanidinbeschleuniger wurden in Gummimischungen überwiegend als Zweitbeschleuniger in Konzentrationen von 0,5-1,5 Gew.-% eingesetzt [124].

Die Guanidine Di-o-tolylguanidin (DOTG), 1-(o-Tolyl)biguanid (OTBG) können o-Toluidin sowohl als Verunreinigung enthalten als auch unter den Bedingungen der Vulkanisation abspalten. o-Toluidin gilt als humankanzerogenes aromatisches Amin (K1B) im Sinne der BK-Nr. 1301 und kann sowohl über die Haut als auch die Atemwege aufgenommen werden.

Die Bildung von o-Toluidin aus DOTG erfolgt bereits ab 100 °C. Noch nach dem Jahr 2000 eingesetztes DOTG enthielt bis maximal ca. 400 ppm (= mg/kg bzw. 0,04 %) o-Toluidin. Da eine Kennzeichnungspflicht unter 0,1 Gew.-% nicht notwendig ist, liegen keine weiteren Daten vor.

DOTG und OTBG wurden relativ selten als Vernetzer in der Gummiindustrie eingesetzt und kommen bzw. kamen unter vielen verschiedenen Bezeichnungen in den Handel. Häufig sind die Substanzabkürzungen in den Handelsnamen enthalten.

- DOTG: z. B. Vulkacit DOTG, Ekagom DT, Percacid DOTG, Vulkafor DOTG, Wobezit 1000 (DDR-Produkt, [124]), aktueller u. a. Nocceler DT, Sanceler DT, Soxinol DT,
- OTBG: z. B. Vulkacit 1000, Nocceler BG, Rhenocure 1000, Eponox B.

Diphenylguanidin (DPG) ist ein Beschleuniger, der Anilin (K2) als Verunreinigung enthält und beim Vulkanisationsprozess ab 100 °C abspaltet. Anilin ist kein krebserzeugendes aromatisches Amin im Sinne der BK-Nr. 1301. Handelsnamen für DPG sind beispielsweise Vulcacit D, Anchor DPG, Ekagom D 101, Perkacid DPG, Vulkafor DPG [124] oder auch Denax DPG, Melalinie.

8.2.2 Weitere Vernetzer und Vulkanisationsbeschleuniger ohne BK-Relevanz

Aromatische Imine sind hauptsächlich Kondensationsprodukte aus Anilin (K2) und aliphatischen Aldehyden. Ein

typischer Vertreter ist das Kondensationsprodukt aus Anilin und Butyraldehyd, das unter den Namen Bu Qualicit 576, Vulkacit 576 und Vanax 808 in den Handel kommt.

Zink-bis(N-ethyl-N-phenyldithiocarbamat) kommt unter dem Namen ZDEC, Nocceler PX, Accelerator PX, Vulcacit II extra N in den Handel und ist ein typischer Vertreter von Thiocarbamaten, die aromatische Amine wie in diesem Fall Anilin (K2) thermisch oder durch chemische Spaltung freisetzen können.

4,4′-Diaminodiphenylmethan (DADPM, DDM, MDA, siehe Abschnitt 18.1) wurde als Vulkanisationsbeschleuniger, Korrosionsinhibitor und Alterungsschutzmittel in der Gummiindustrie eingesetzt. Es ist als krebserzeugend (Kategorie 1B) eingestuft, gehört aber nicht zu den humankanzerogenen aromatischen Aminen im Sinne der BK-Nr. 1301. Genaue Daten zur Verwendung in der Gummiindustrie liegen nicht vor.

8.3 Ermittlung der Einwirkung

An den Arbeitsplätzen in der Gummiindustrie können Beschäftigte gegenüber den für die BK-Nr. 1301 relevanten aromatischen Aminen exponiert gewesen sein. 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.

Bei der Ermittlung der Einwirkung sind unterschiedliche Faktoren zu berücksichtigen. Hier gibt es große Unterschiede sowohl bei der Art der Mischung, des Anteils an PBN in den Mischungen als auch bei der Verwendung von PBN in der Bundesrepublik oder DDR. Die Höhe der Einwirkungen ist abhängig von der Technologie, von den eingesetzten Gummimischungen, vom betrachteten Zeitfenster und von den angewandten Schutzmaßnahmen.

8.3.1 2-Naphthylamin (BNA) aus Alterungsschutzmitteln

BNA wird als Verunreinigung (siehe Abschnitt 8.1.1) in einigen Gummichemikalien 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 (bis 1950) belegt.

PAN und DNPD werden heute noch selten in der Gummiindustrie eingesetzt. Der Anteil an Verunreinigungen mit BNA ist so gering, dass die MAK-Kommission für Tätigkeiten mit PAN kein krebserzeugendes Potenzial sieht [127, 128]. Im Gegensatz dazu stuft sie PBN als humankanzerogen ein [37], weil es im Körper zu BNA verstoffwechselt werden kann (siehe Abschnitt 2.2.2).

Bei den Ermittlungen ist primär zu recherchieren, ob die Verwendung von Alterungsschutzmitteln auf der Basis von Naphthylaminen, vor allem von PBN, belegt oder aufgrund der Gummimischung oder der Tätigkeitszeiträume ausgeschlossen werden kann.

Im „Handbuch für die Gummiindustrie“ von 1971 [120] sind 23 verschiedene Handelsprodukte (Alterungsschutzmittel) für unterschiedlichste Anwendungen aufgeführt. PBN kam nur bei Mischungen auf Basis von Naturkautschuk, synthetischem Polyisopren, Polybutadien, Styrol-Butadien-Kautschuk, Acrylnitril-Butadien-Kautschuk und Chloropren-Kautschuk als Alternative zu sehr vielen anderen Alterungsschutzmitteln in einigen Produkten zum Einsatz. Dabei handelt es sich ausschließlich um dunkelfarbige Produkte (PBN verfärbt sich bei der Anwendung), im Wesentlichen Reifen (PKW, LKW, Erdmaschinen), dynamisch beanspruchte Artikel (z. B. Fördergurte, Riemen, Puffer, Dichtungen und Profile), Schuhsohlen, Kabelummantelungen sowie technische, nicht helle Produkte.

Die Fa. Bayer hat PBN als weißes, sich graurosa verfärbendes Pulver oder als hellgrau-rosa gefärbte Schuppen hergestellt. Als Dosierrichtlinie wird PBN als Alterungsschutzmittel auf 100 Gew.-% Kautschuk bzw. Kautschuktrockensubstanz mit 0,7 bis 1,7 Gew.-% und bei Chloropren-Kautschuk mit 2,0 Gew.-% empfohlen.

Die damalige Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie (Vorgänger der BG RCI) hat im Januar 1972 mit einem Schreiben an gummiverarbeitende Betriebe darauf hingewiesen, dass PBN in geringen Spuren das krebserzeugende BNA enthalten kann und um eine Rückantwort bei Verwendung bzgl. des verwendeten PBN bis Februar 1976 gebeten. Offensichtlich hatte dies zur Folge, dass viele vor allem renommierte, aber auch kleinere Gummiproduzenten PBN als Alterungsschutzmittel nicht mehr eingesetzt haben.

Messungen im Einzelfall (es wurde konkret bei einer belegten PBN-Anwendung gemessen) ergaben 1983 in der damaligen Bundesrepublik personenbezogen keine Nachweisbarkeit von PBN (< 0,05 mg/m^3), bei stationären Messungen einen Messwert zwischen 0,00009 und 0,005 mg/m^3 PBN. In einem weiteren Einzelfall wurden im Bereich der Waage 0,0031 mg/m^3 PBN und in einem Siloraum 0,009 mg/m^3 PBN gemessen.

Die DDR hat Alterungsschutzmittel und Vulkanisationsbeschleuniger aus der Bundesrepublik bezogen und später in den 1980er-Jahren (bis wahrscheinlich 1990) aus Devisenmangel auch aus der Sowjetunion.

Für die DDR hat Werner Kleemann 1966 in seinem Buch „Einführung in die Rezeptentwicklung der Gummiindustrie [129] neben PBN und PAN 20 verschiedene Alterungsschutzmittel für unterschiedlichste Mischungen beschrieben. Für die Rezepturen mit PBN/PAN hat er exemplarische Mischungsverhältnisse beschrieben:

- LKW-Reifen Lauffläche auf unterschiedlicher Basis: max. 1 g PBN auf 161 g
- PKW-Lauffläche auf unterschiedlicher Basis: max.1 g PBN auf 171 g
- Karkassen-Mischungen: max. 1 g PBN auf 170 g
- Langsam fahrende Reifen: max. 1 g PBN auf 170 g
- Schläuche: max. 1 g PBN auf 170 g
- Fahrradreifen: 1 g PBN auf 210 g
- Fahrradschläuche: 1,5 g PBN auf 158 g
- Wulstbänder: 1 g PBN auf 230 g
- Ventilgummierung: 2,5 g PBN auf 180 g
- Reifenrunderneuerung: 1 g PBN auf 162 g
- Gummiformteile: 1 g PBN auf 204 g
- Heizschläuche: 2 g PBN auf 170 g
- Profilschüre: 1 g PBN auf 243g
- Dichtungsmaterial/Manschetten: 1 g PBN auf 204 g
- Walzen: 1 g PBN auf 216 g

Für eine Abschätzung einer möglichen Einwirkung hat Dr. Erhard Schmidt in seiner Dissertation 1982 die „Analyse und industrietoxikologische Bewertung von Vulkanisationsdämpfen mit stickstoffhaltigen Alterungsschutzmitteln“ beschrieben [130]. Hierfür hat er die typischen Arbeitsbereiche wie Waage, Innenmischer, Mischwalzen, Kalander, Extruder und Vulkanisation betrachtet.

Neben der Konzentration an PBN (bei den Versuchen war feinpulvriges PBN im Einsatz) hat er auch den Gesamtstaub an den einzelnen Arbeitsplätzen erfasst:

- Waage: 0,270 bis 0,420 mg/m³ PBN, Gesamtstaub 5,5 bis 8 mg/m³
- Raummitte: 0,017 mg/³ PBN
- Innenmischer: 0,008 bis 0,070 mg/m³ PBN, Gesamtstaub 3,9 bis 6,0 mg/m³
- Mischwalzen Felle abschneiden: 0,003 bis 0,005 mg/m³ PBN; Gesamtstaub 2,8 bis 3,2 mg/m³
- Kalander 90 °C Kontrollfunktion: 0,005 mg/m³ PBN, Gesamtstaub 0,4 mg/m³.

Bei der Vulkanisation (z. B. 150 bis 200 °C) müssen unterschiedliche Expositionszeiten betrachtet werden. Bei Ventilen dauerte die Vulkanisation 3 min., bei Reifen 30 min., bei Fahrradschläuchen 1,5 min. Bei den Fahrradschläuchen wurden Konzentrationen von 0,156 bis 0,215 mg/m³ bei einer Gesamtstaubmenge von 5,4 bis 6,3 mg/m³ gemessen. Bei Kupplungen dauert die Vulkanisation ca. 25 min. und es wird eine Konzentration von 0,008 bis 0,07 mg/m³ PBN bei einer Gesamtstaubmenge von 0,8 mg/m³ ermittelt. Bei Hydraulikblasen wird alle 6,5 min. eine Konzentration von 0,019 bis 0,024 mg/m³ PBN gemessen.

In den VEB Buna-Werken wurde PBN als Stabilisator mit einem Anteil von 0,5 bis maximal 1,3 Gew.-% bis 1989 [131] eingesetzt.

In den VEB Chemischen Werken Buna in Schkopau wurden synthetische Kautschuke auf Basis von Styrol und Butadien hergestellt. Man unterschied Buna S-Copolymerisate, Buna N-Copolymerisate, Polybutadiene und Latices. In einzelnen Produkten der Buna S-Reihe wurde PBN als „Stabilisator“ eingesetzt (**Tabelle 12**).

Tabelle 12:
Produktreihe „Buna S“ der VEB Buna-Werke mit PBN-Einsatz als „Stabilisator“ [132]

Produktname	Produktionszeitraum
S	1937 bis 1944
SS	1939 bis 1940
S3	1942 bis 1990
SS3	1946 bis 1966
S4	1951 bis 1991
S4T	1951 bis 1967
S0 40	1956 bis 1971
SS4	1959 bis 1990
S4H	1963 bis 1965
S4E	1964 bis 1969
SS4E	1965
SB Gemisch	1982 bis 1994
SB103	1983 bis 1994

* PBN-Einsatz bis 1989 gesichert

Aufgrund der gewünschten Eigenschaften wurden die Styrol/Butadien-Copolymerisate hauptsächlich für die Schuhindustrie zur Herstellung von spezifisch leichten, porösen Besohlungsmaterialien und lederartigen Hartzellsohlen entwickelt.

Die Buna N-Copolymerisate (Styrol/Acrylnitril) waren wegen ihrer hohen Quellbeständigkeit als Rohstoffe für öl-, fett- und benzinresistente Gummiartikel besonders geeignet (Tabelle 13).

Tabelle 13:
Produktreihe „Buna N“ der VEB Buna-Werke: Copolymerisate auf Basis von Styrol/Acrylnitril [132] mit PBN als Stabilisator

Produktname	Produktionszeitraum
N	1949 bis 1959
NN	1950 bis 1958
NW	1953 bis 1961

Die Hauptanwendung der Buna Latices lag auf dem Gebiet der Imprägnierungen verschiedener Produkte wie Reifenkord, Teppichrücken, Papier und Geweben, der Vergütung von Bitumen im Straßenbau sowie der Fixierung von Samen an Hängen (z. B. bei der Begrünung von Halden).

Bei den sogenannten SBR-Latices gibt es nur das S210 (1945-1990), bei dem vermutlich PBN (da verfärbend stabilisiert) als Stabilisator eingesetzt wurde [132].

Die VEB Gummiwerke Thüringen bestanden aus einer Vielzahl von unterschiedlichen Betrieben an mehreren Standorten (Waltershausen, Hörselgau, Tabarz etc.). Obwohl die damalige Arbeitshygieneinspektion das Kombinat intensiv messtechnisch begleitete (Messungen von Benzol, Ethylether, Blei usw.) wurde PBN nur in einem Bereich gemessen (Fahrradschlauch- und Fahrradmantel-Produktion). Bis Ende 1990 ist dokumentiert, dass PBN mit einem Anteil von 0,1 bis 1 Gew.-% als Alterungsschutzmittel in den Mischungen verwendet wurde. Direkte Messungen von BNA im VEB Gummiwerk Thüringen ergaben keine Messwerte oberhalb der damaligen Bestimmungsgrenze von 20 µg/m^3 PBN.

Im VEB Fürstenwalde wurde in der Reifenproduktion PBN eingesetzt. Messungen der Arbeitshygieneinspektion haben 1983 0,003 bis 0,069 mg/m^3, in einer Analyse 1990 0,010 bis 0,023 mg/m^3 PBN bzw. in einer anderen Analytik mit einem arithmetischen Mittel von ca. 0,050 mg/m^3 PBN im Bereich der Vulkanisation ergeben.

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. Deshalb müssen individuelle Arbeitsplatzbeschreibungen, Messergebnisse und Daten aus dem Betrieb ermittelt und ausgewertet werden. Neben den Expositionsbedingungen sind auch Angaben zu den Aufnahmewegen (Atemwege, Haut) erforderlich.

Grundsätzlich sollten bei der Beschreibung der Arbeitsplatzverhältnisse in der Gummiindustrie die Bereiche mit Staubbelastung unterschieden werden:

In der Mischerei werden Verwiegearbeiten durchgeführt. In der Regel werden aus Säcken und Behältern meist mit Schaufeln die Komponenten ausgewogen und die Mischungen zusammengestellt. Hier ist von der höchsten Staubbelastung auszugehen, die häufig messtechnisch als einatembarer Staub (E-Staub) erfasst wurde. Über den Anteil an PBN und die Verunreinigung durch BNA kann bei Vorhandensein dieser Daten eine Konzentration der Stoffe in der Luft berechnet werden.

In dem nachfolgenden Arbeitsbereich der warmen Formgebung sind Kneter oder Innenmischer für die anfallende Rohgummimasse im Einsatz, ebenso wie Walzwerke, Kalander und Extruder zur Herstellung von Bahnenware, Schnüren oder Puppen. Die Rohgummimischung wird hierbei in der Regel warm verarbeitet. Dies schließt auch ähnliche Tätigkeiten unter Zuführung von Wärme ein, z. B. die warme Verformung von gelagertem Rohgummi am Walzwerk.

Zu diesem Arbeitsbereich gehören auch Vulkanisationsverfahren mit geringer Emission, bei denen die Beschäftigte nicht oder nur selten Vulkanisationsdämpfen direkt ausgesetzt sind. 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 abgesaugt werden. In diesen Bereichen wird die Staubbelastung deutlich geringer ausfallen und kann, wenn Messungen vorhanden sind, entsprechend berechnet werden.

Die Einwirkung durch Vulkanisationsdämpfe und damit auch durch PBN (bei dessen Verwendung in der Mischung) spielt eine Rolle, vor allem bei Teilen mit großer Oberfläche (Größenordnung 1 m^2). 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

In einem letzten nachgeschalteten Schritt sind Tätigkeiten wie das Schneiden und Schleifen der vulkanisierten Produkte einschließlich der Behandlung in Nachheizöfen sowie die Herstellung und Verarbeitung von Gummilösung zu betrachten. Dies umfasst auch Tätigkeiten mit Rohgummi bei Raumtemperatur wie die (kalte) Verarbeitung am Walzwerk, Reifenaufbaumaschinen sowie die Zusammenstellung und Lagerung von Waren und Halbfertigprodukten aus Rohgummi. Auch hier ist von einer sehr geringen Staubbelastung auszugehen.

8.3.2 o-Toluidin aus Vulkanisationsbeschleunigern

Guanidinhaltige Vulkanisationsbeschleuniger bzw. Vernetzer wurden seit den 1920er-Jahren und zum Teil auch heute noch in der Gummiindustrie verwendet. Es ist zu ermitteln, ob guanidinhaltige Produkte zum Einsatz kamen, die o-Toluidin freisetzen können. Andere Vulkanisationsbeschleuniger führen nicht zu einer Einwirkung humankanzerogener aromatischer Amine im Sinne der BK-Nr. 1301.

Eine o-Toluidin-Einwirkung erfolgt beim Einsatz von guanidinhaltigen Vernetzern hauptsächlich bei der Vulkanisation und nicht in den Misch- und Ansetzräumen. Stationäre Arbeitsplatzmessungen in den 1980er-Jahren zeigen für o-Toluidin Werte zwischen 0,007 bis 5,6 mg/m³. Personenbezogene Messungen (Biomonitoring) weisen für die bereits oben beschriebenen Arbeitsbereiche die in **Tabelle 14** aufgeführten Mittelwerte aus.

Tabelle 14:
Arbeitsplatzmessungen von o-Toluidin in den Arbeitsbereichen in den 1980er Jahren

Arbeitsbereich	o-Toluidin, Mittelwerte in mg/m³
1: Mischerei (Verwiegearbeiten)	< 0,001
2: Formgebung Rohgummi	0,017
3: Vulkanisation	0,055
4: Endbearbeitung, Konfektionierung, Lager	0,019

Allerdings liegen für frühere Zeiträume mit vermutlich höheren Belastungen an Vulkanisationsdämpfen keine Messungen vor. Diese sind beispielsweise unter folgenden, unzureichenden arbeitshygienischen Bedingungen zu erwarten:

- 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.

Es 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.

Bei Messungen an zehn Punkten in fünf Gummifabriken in den 1990er-Jahren wurde in nur einem Fall die Bestimmungsgrenze für o-Toluidin (0,050 mg/m³) überschritten. DOTG und OTBG sind Beschleuniger mit einem sehr begrenztem Einsatzbereich. Bei Firmen in der Reifenherstellung wurden diese Stoffe häufig nicht eingesetzt oder Anfang der 1980er-Jahre substituiert. Nur in einem Einzelfall wurde DOTG bis 1989 verwendet. Bei einem Schuhsohlenhersteller wurde DOTG bis 1994 eingesetzt und in der Sohlenfertigung wurden Werte für o-Toluidin von < 0,05 bis maximal 0,14 mg/m³ gemessen. Bei anderen Unternehmen wird DOTG noch heute eingesetzt, deshalb muss der Einsatz guanidinhaltiger Vernetzer für die jeweils eingesetzten Produkte oder vergleichbare Gummiwerkstoffe durch die Ermittlungen nachwiesen sein.

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. Beispielsweise wird ein entsprechend gefärbtes natürliches Bienenprodukt, das keine aromatischen Amine enthält, 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 [133] zeigt.

Fallbeschreibung

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

Beschreibung der nachgestellten Arbeitsvorgänge

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

- Arbeitsvorgang 1: Förderwagen zum Verschrotten mit Handbrenner in handhabbare Teile zerlegen; Seitenwände, Schrauben, Achsen und Boden zerlegen; Wagen aus St 37 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 St 37-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 St 37-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 15 zeigt die Ergebnisse der Messungen.

Tabelle 15:
Ergebnisse der Messungen bei den vier nachgestellten Arbeitsvorgängen in der Steinkohleförderung

Messwerte in µg/m³				
Anilin	**2-Naphthylamin**	**1-Naphthylamin**	**2-Aminobiphenyl**	**4-Aminobiphenyl**
Arbeitsvorgang 1				
0,56	0,0018	0,00016	0,00036	0,00018
0,65	0,0016	0,00022	0,00022	0,00024
Arbeitsvorgang 2				
0,58	0,00076	0,00002	0,00037	0,00009
0,77	0,00095	0,00002	0,00045	0,00009
Arbeitsvorgang 3				
0,68	0,0037	0,00003	0,00004	0,00016
0,65	0,0026	0,00003	0,00003	0,00011
Arbeitsvorgang 4				
0,19	0,0015	0,00011	0,00011	0,0003
0,21	0,0011	0,00011	0,00011	0,00027

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 bestand aus einem mit Polyurethanschaum gefüllten Glaszylinder, in dem ein feinkörniger mit Benzylalkohol imprägnierter Sulfonsäureaustauscher in der porösen Schaumstruktur verteilt war.

Die Analyse der beladenen Filtersysteme übernahm das analytische Labor des Biochemischen Instituts für Umweltcarcinogene (BIU), Prof. Dr. Gernot-Grimmer-Stiftung. Dabei wurden die Filter zunächst mit Methanol gespült und mit Ammoniumacetatlösung entladen. Nach einer Derivatisierung und weiteren Reinigung wurde die Quantifizierung durch Vergleich der auf das Filter aufgebrachten 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 22**) 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 Kokereirohgases auf der Ofendecke einer Kokerei (**Tabelle 16**) [134].

Abbildung 22:
Steinkohlenverkokung

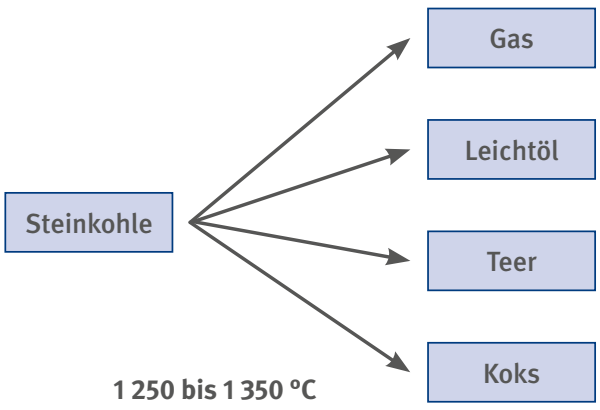


Tabelle 16:
Aromatische Amine in Kokereirohgas

BK-relevante aromatische Amine	Konzentration in µg/m³
2-Naphthylamin	0,10
4-Aminobiphenyl	0,01
o-Toluidin	0,11
nicht BK-relevante aromatische Amine	**Konzentration in µg/m³**
m-Toluidin	0,04
p-Toluidin	<0,01
2-Aminobiphenyl	0,02
1-Naphthylamin	0,03
Anilin	0,15
2-Aminofluoren	0,02
9-Aminophenanthren	0,03
2-Aminoanthracen	0,01
3-Aminofluoranthen	0,04
1-Aminopyren	0,01

Im Jahr 2006 wurden gezielt in zwei Arbeitsbereichen einer Kokerei (Schüttbetrieb) [135] Messungen mit einer speziellen Probenahme- und Analysenmethode (siehe Abschnitt 9.1.1) durchgeführt [136]:

- Arbeitsbereich 1: Steigrohrreinigung
  In der Steigrohrreinigung wurde eine Person mit personengetragenen Messgeräten ausgerüstet, um die Einwirkung 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.

Tabelle 17 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen. Darüber hinaus wurden im Rahmen eines Messprogrammes der Unfallversicherungsträger 2011/2012 bei stationären Messungen im Arbeitsbereich Füllwagen in einer Kokerei o-Toluidin-Konzentrationen zwischen 0,057 und 0,069 µg/m³ ermittelt. 2-Naphthylamin lag unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,006 µg/m³. Bei Messungen in einem anderen Unternehmen wurden im Bereich Füllwagen/Ofendecke für o-Toluidin, 2-Naphthylamin und 4-Aminobiphenyl keine Konzentrationen oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze nachgewiesen, die jedoch höher war als die in Tabelle 17 angegebenen Werte.

Tabelle 17:
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
BK-relevante Amine	**Messwerte in µg/m³**	**Messwerte in µg/m³**
o-Toluidin	0,182	0,124
2-Naphthylamin	0,021	0,036
4-Aminobiphenyl	0,001	0,001
nicht BK-relevante Amine	**Messwerte in µg/m³**	**Messwerte in µg/m³**
Anilin	1,619	0,583
m-Toluidin	0,198	0,103
p-Toluidin	0,156	0,106
1-Naphthylamin	0,017	0,026
2-Aminobiphenyl	0,005	0,002

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 wurde schon vor den beiden Weltkriegen Steinkohle zu Koks verarbeitet. In den 1950er-Jahren war die Steinkohle in manchen Gruben in Ostdeutschland bereits abgebaut. Das Ende der Steinkohleförderung in der DDR kam im 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 Forschungsinstituts für Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (BGFA) wurden im Jahr 2007 insgesamt 47 männliche Kokereiarbeiter (26 Raucher) einer modernen europäischen Kokerei auf ihre Belastung durch die als humankanzerogen eingestuften aromatischen Amine 2-Naphthylamin (2NA), 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 Konzentration im Urin über GC und Tandem-MS gemessen wurde.

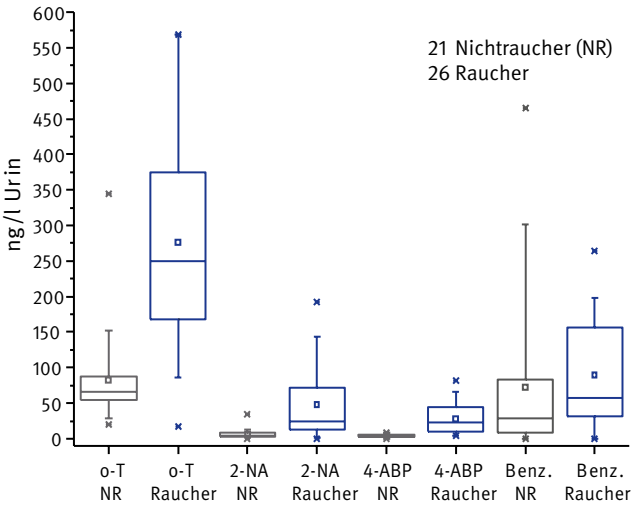
Der Median von o-Toluidin in der Luft lag bei 1,3 ng/m^3 (Maximum 6,4 ng/m^3), für 2-Naphthylamin bei 0,14 ng/m^3 (Maximum 2,8), für 4-Aminobiphenyl unterhalb der Nachweisgrenze von 0,1 ng/m^3 (Maximum 0,9). Benzidin konnte bei einer Nachweisgrenze von 0,1 ng/m^3 nur in einer Luftprobe gefunden werden, die vom Arbeitsplatz eines Beschäftigten im Labor stammte. Die in der Luft gemessenen Konzentrationen lagen somit jeweils unterhalb von 10 ng/m^3 und damit deutlich unterhalb von Konzentrationen, wie sie in älteren Kokereien vereinzelt gemessen wurden [134].

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 23**).

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 Kokerei-Beschäftigten lagen jeweils im für Raucher und Nichtraucher aus der beruflich nicht belasteten Allgemeinbevölkerung typischen Bereich [82], [83], [84]. 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.

Abbildung 23:
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



9.1.3 Teeraufbereitung, Pech

Der sogenennante Kokereiteer enthält etwa 10 000 Inhaltsstoffe, von denen über 50 % polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind. Stickstoffhaltige Verbindungen treten im Wesentlichen als aromatische Heterocyclen wie Pyridin oder Chinolin auf. Kokereirohteer wird zur Gewinnung der wertvollen Inhaltsprodukte destillativ aufgearbeitet. **Tabelle 18** zeigt die üblichen Bezeichnungen der Destillationsfraktionen, ihre Siedegrenzen und die wichtigsten Inhaltsstoffe.

Tabelle 18:
Fraktionen der Teerdestillation

Fraktion	Siedegrenzen	Hauptbestandteile
Leichtöl	< 180	Benzol, Toluol, Xylole
Carbolöl	180 bis 210	Alkylbenzole, Phenole, Kresole, Pyridin
Naphthalinöl	210 bis 230	Naphthalin, Methylnaphthalin, Thionaphthalin
Waschöl	230 bis 290	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

Tabelle 19:
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

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 ≥ 0,1 µg/m³ detektiert wurden (siehe Tabelle 16), 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 19** 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 Ölfraktionen, speziell die Anthracengewinnung,
- Herstellung von Strangpech

auf 2-Naphthylamin untersucht. In keinem Fall konnten bei personengetragener Probenahme Luftkonzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze von 20 µg/m³ nachgewiesen werden.

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 dienten als Heizöle für den Industriebereich oder als Rußöle zur Herstellung von Ruß (Carbon Black). Anthracenöl wird zur Imprägnierung von Eisenbahnschwellen eingesetzt (siehe Abschnitt 10.5), 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 Einwirkung gegenüber Teerinhaltsstoffen wie 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 Luftstrom freigesetzten aromatischen Amine analysiert wurden [137]. 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 oben genannten 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 Teerklebemassen stellte das IFA entsprechende Tätigkeiten nach und ermittelte in Expositionsmessungen die Belastung von Dachdeckern gegenüber aromatischen Aminen. Die Ergebnisse finden sich im Abschnitt 10.1.1 (Flachdachabdichtung).

9.1.5 Betrieb von Dampflokomotiven

Während einer fahrplanmäßigen zweistündigen Fahrt einer Schmalspurbahn führte das IFA Messungen zur Ermittlung der Einwirkung 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 betrugen 0,5 µg/m³ für die beiden erstgenannten und 0,8 µg/m³ für die beiden zweitgenannten Stoffe [138].

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 sogenannten 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 geringeren Kohlenstoffanteils und geringeren Heizwertes als minderwertiger als 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 (Braunkohlebriketts) 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 und 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 [139]. Unter dem Begriff „höhere aromatische Kohlenwasserstoffe“ sind PAK zu verstehen. Der sogenannte Grudekoks als Nebenprodukt der Braunkohleverschwelung 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 Verschwelung als Entgasungsverfahren gibt es noch die Aufarbeitungsprozesse Vergasung und Hydrierung (sogenannte Kohleverflüssigung) von Braunkohle und Steinkohle. Vergasung und Hydrierung sind grundlegend andere technische Verfahren als Verkokung und Verschwelung. 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 (BG RCI) 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 Verschwelungsbedingungen ist ohne weitere experimentelle Absicherung nicht möglich.

Neben den Braunkohleschwelanlagen 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 weiterverarbeitet. Der bei der Hochtemperaturverkokung in Lauchhammer gewonnene Braunkohlenteer entsprach noch einem Schwelteer [140]. Den Braunkohlenhochtemperaturkoks benötigte die Hüttenindustrie. Bei der Verkokung von Braun- und Steinkohle ist Koks das Hauptprodukt, Teer das Nebenprodukt, bei der Verschwelung ist hingegen 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 [141, 142].

9.4 Holz

Wurzelteer, ein brauner Holzteer, wird durch trockene Destillation von Nadelholz gewonnen. Er wird z. B. in der Schifffahrt zur Konservierung von Holz und Naturfasertauwerk 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 [143].

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.

10 Bauindustrie

10.1 Dachdecken und Bauwerksisolierung

Arbeiten im Dachdeckerhandwerk teilen sich grob nach

- Steildach-,
- Flachdach- und
- Fassadenarbeiten auf.

Je nach Region werden im Dachdeckerhandwerk auch Klempnerarbeiten ausgeführt.

10.1.1 Einwirkung BK-relevanter[4] aromatischer Amine im Dachdeckerhandwerk

Die Frage der Einwirkung im Dachdeckerhandwerk gegenüber den aromatischen Aminen 2-Naphthylamin, 4-Aminobiphenyl, 2,4,5-Trimethylanilin und o-Toluidin stellt sich nur bei der Verarbeitung teerhaltiger Produkte. Dabei bestand eine inhalative Aufnahme von Teerdämpfen ausschließlich bei der direkten Verarbeitung von Heißteer bei der Verlegung von Teerdachbahnen, die immer im Freien stattfand, sowie in Ausnahmefällen bei der Verklebung teergebundener Korkdämmplatten in Innenräumen (z. B. Kühlhäuser) und im Freien zur Wärmedämmung von Flachdächern.

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

Weitere dermale Einwirkungen konnten bei der Kaltverarbeitung von teerhaltigen Materialien wie Dachlacke oder Materialien zur Bauwerkisolierung vorkommen.

Flachdachabdichtung – Teerdachbahnen – Ablauf

Dachbahnen auf der Basis von Teer (Teerdachbahnen) wurden immer mit Heißteer verklebt. Dabei ist von folgenden Voraussetzungen auszugehen:

- Die Teerklebemasse wurde industriell hergestellt und meist in Fässer abgefüllt.
- Da eine Materialunverträglichkeit zwischen Teer und Bitumen besteht, wurden Teerdachbahnen niemals mit Heißbitumen verklebt, sondern immer in Heißteer verlegt. Aus dem gleichen Grund konnten Dächer mit undichten Teerdachbahnen nicht direkt mit Bitumenbahnen repariert werden. Lediglich beim vorherigen Aufbringen eines Gewebes oder einer Dämmung auf die Teerbahn ließ sich anschließend das Dach mit Bitumenbahnen reparieren. Dieses Verfahren war insgesamt aufwändig und nicht gängige Praxis.
- Die Verarbeitungstemperatur der geschmolzenen Teerklebemasse betrug etwa 150 °C, jedoch durften 120 °C keinesfalls unterschritten werden. Beim Transport des flüssigen Teerpechs mit Eimern über Leitern auf das Dach traten zwangsläufig Wärmeverluste auf. Aus diesem Grund hielt man die Teerkocher vorsorglich bei einer Temperatur über 200 °C in der Höhenmitte des Kochers.
- Die als Rollenware konfektionierten Teerdachbahnen, auch Dachpappen genannt, und die in Kochern erhitzte Teerklebemasse wurden auf das Dach transportiert.
- Das heiße Teerpech wurde mit einem Besen auf der Dachfläche verteilt, und die Dachbahnen wurden möglichst blasenfrei in die noch heiße Klebemasse 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 über die alten geklebt.
- Teerdachbahnen wurden nie mit einem Brenner verschweißt.

Die beschriebene Vorgehensweise war nach Aussage älterer Personen des Dachdeckerhandwerks und der Bauwerksisolierung durchaus üblich und im Dachdeckerhandwerk kein Einzelfall.

Flachdachabdichtung in der BRD

Bereits in den 1930er-Jahren begann die Produktion von Bitumendachbahnen. Die Teerdachbahnen wurden ab den 1950er-Jahren zunehmend von Bitumendachbahnen abgelöst. Einen Überblick über die von 1956 bis 1970 in der BRD produzierten und verkauften Teerdachbahnen und Bitumendachbahnen gibt **Tabelle 20** wieder [144].

Ab 1979 wurden teerhaltige Dach- und Dichtungsbahnen nicht mehr hergestellt.

4 Verweis auf die aufgeführten Stoffe gemäß der Stellungnahme des ÄSVB bzw. BMAS vom 12.09.2016

Tabelle 20:
Überblick der von 1956 bis 1970 in der BRD produzierten und verkauften Teer- und Bitumendachbahnen

Zeitraum	Anteil Teerbahnen und mit Teer verschnittene Bitumenbahnen* in %	Anteil Bitumenbahnen in %
1956	24,0	76,0
1957	24,4	75,6
1958	25,0	75,0
1959	21,1	78,9
1960	20,6	79,4
1961	18,8	81,2
1962	18,7	81,3
1963	14,6	85,4
1964	13,9	86,1
1965	12,0	88,0
1966	9,5	90,5
1967	9,4	90,6
1968	8,3	91,7
1969	6,1	93,9
1970	4,8	95,2

* Mit Teer verschnittene Bitumenbahnen hatten nur geringe Bedeutung. Sofern Versicherte und Arbeitgebende keine Informationen zur Art der verwendeten Dachbahnen liefern können, gibt die Tabelle einen Anhaltspunkt über den Anteil der Verarbeitung von Heißteer für die Verlegung von Teerbahnen und mit Teer verschnittenen Bitumenbahnen.

Für die Wärmedämmung von Flachdächern, aber auch zur Isolierung von Kühlräumen (Brauereien, Gaststätten) wurden teer- oder bitumengebundene Korkdämmplatten verwendet, die wie die Dachbahnen mit Heißteerpech oder Heißbitumen verklebt wurden. Bis 1964 stellte der Hauptproduzent diese Korkdämmplatten mit Teer als Bindemittel her, danach nur noch mit Bitumen und ab 1976 wurde die Produktion eingestellt.

Dachdeckerbetriebe haben neben Flachdachabdichtungen auch Bauwerksabdichtungen im Erdbereich (Terrassen, Spezialbauwerke) und im Innern von Gebäuden (Keller, Nassräume) durchgeführt.

Flachdachabdichtung in der DDR

Dachdeckerarbeiten in der DDR waren nach technischen Normen, Gütevorschriften und Lieferbedingungen (TGL-Vorschriften) auszuführen.

Vor 1974 regelte die TGL 15722/01 „Präparierte Steinkohlenteere“ [145] die Tränkung von Dachpappen und nackten Teerpappen mit Steinkohlenteer sowie die Verwendung als Grundstoff für Bautenschutzstoffe und als Dachanstrich auf Steinkohlenteerbasis.

Zur Abdichtung von Flachdächern sahen die TGL-Vorschriften in den 1970er-Jahren Dachpappen sowie Dach- und Dichtungsklebemassen 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) [146,147].

Ab 1981 wurden für Dachdeckungen nur Bitumendachpappen und Schindeln produziert (TGL 22317/01 Ausgabe Dezember 1979, gültig ab dem 1. Januar 1981) [148]. Die Verwendung der Bitumenmaterialien für Dachdeckerarbeiten regelte die TGL 22317/08 „Bituminöse Bahnen und Schindeln – Anwendung und Verarbeitung für Dachdeckungen“ [149], die zum 1. Februar 1981 verbindlich eingeführt wurde.

In **Tabelle 21** sind die Vorschriften zur Verwendung von Dachpappen in der DDR chronologisch zusammengefasst.

Tabelle 21:
Chronologie der Dachpappen-Verwendung in der DDR

Expositionszeitraum	TGL	Material
Bis Ende 1973	15722 – Blatt 1	Teerdachbahnen
1974 bis 1981	118-0154 TGL 22317/01	Teer- und Bitumendachbahnen
Ab 1981	22317/01 22317/08	Bitumendachbahnen

Für Dachklebemassen gab es die TGL 4137 „Dachklebemassen“, die ab 1966 gültig war [150]. Danach waren als Klebemassen Steinkohlenteerpech, Braunkohlenteerpech, Bitumen und Gemische dieser Klebemassen zugelassen. Ferner gab es die TGL 21231/01 „Dämmdach-Klebstoff 80, heiß zu verarbeiten“ von 1969 [151]. Diese Bitumenklebemasse war für Dächer mit einer Dämmschicht vorgesehen.

Die TGL 21234/01 „Heißklebstoffe auf Bitumenbasis“ [152] ergänzte die TGL 22317/01 „Dachpappen“ [148], die beide ab 1981 gültig waren. Ab 1981 waren Dachdichtungsarbeiten und Klebemassen auf der Basis von Bitumen vorgesehen.

Vor dem Kleben von Dachbahnen wurden auf Betondecken oder auf ausgewitterte bituminöse Dachbeläge Voranstriche oder Pflegeanstriche aufgebracht Diese wurden kalt

verarbeitet und waren entweder Teer- oder Bitumenprodukte (TGL 28941 Blatt 1 und 2) [153].

Für Sickerwasserabdichtungen und Sperrmaßnahmen gegen Erdfeuchtigkeit waren Voranstriche, Pappen, Dichtungsbahnen, Klebemassen und Spachtelmassen auf der Basis von Steinkohlenteer und Bitumen vorgesehen (TGL 10689 Blatt 3 und Blatt 4, April 1970) [154]. Unter den zugelassenen Pappen befanden sich in der ehemaligen DDR die sogenannte „nackte Teerpappe“ und die „nackte Bitumenpappe“ („nackt“ bedeutet unbesandet). Nackte Teerpappen wurden bis Ende der 1980er-Jahre produziert [155]. Unter „Bereiche mit Sickerwasserabdichtung“ fallen z. B. Straßen- und Eisenbahnbrücken, Hofkellerdecken, Spritzwasserräume (Großküchen, Waschräume etc.).

Bewertung der Einwirkung bei Flachdachabdichtung und Bauwerksisolierung

Bei der Bewertung der Tätigkeit von Dachdeckern geht man allgemein davon aus, dass die krebserzeugenden aromatischen Amine 2-Naphthylamin, 4-Aminobiphenyl, 2,4,5-Trimethylanilin und o-Toluidin in früheren Jahren bei Heißteerarbeiten in die Atemluft abgegeben wurden und so zu einer inhalativen Einwirkung 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 in der ungenügenden Exaktheit der Analysenmethoden in den 1960er-Jahren.

Teerpech hatte einen 2-Naphthylamingehalt von etwa 20 µg/g, Anthracenöl von 130 bis 370 µg/g. Diese Teerklebemasse war ein sogenannter präparierter Teer, den die Industrie aus Teerpech und filtriertem Anthracenöl hergestellt

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“ [156] durch. Die Spezifikation früher verwendeter Teerklebemassen wurde dabei aus der Literatur ermittelt [157] und die Herstellung einer ausreichenden Menge bei einer Firma der Teerchemie in Auftrag gegeben. Die Klebemasse wurde entsprechend der Literaturangabe aus 70 % Steinkohleteerpech und 30 % Anthracenöl hergestellt. Der 2-Naphthylamingehalt wurde vom IFA mit ca. 75 mg/kg analytisch ermittelt. Ein alter Kocher wurde beschafft und eine mit den früheren Arbeitsweisen vertraute Person des Dachdeckerhandwerks für die Arbeiten hinzugezogen.

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

- Für die Arbeiten am Kocher ergab sich eine Einwirkung gegenüber 2-Naphthylamin von 14,8 µg/m³. Aufgrund der geringen Anzahl von Messwerten (< 10) wurde diese Konzentration aus dem doppelten arithmetischen Mittelwert berechnet.
- Für das Verkleben ergab sich als doppelter arithmetischer Mittelwert eine Konzentration von 2,5 µg/m³. Dieser Wert kann je nach örtlichen und klimatischen Bedingungen auch das Doppelte betragen.

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

Bei den Messungen wurden neben 2-Naphthylamin die drei weiteren Amine o-Toluidin, 4-Aminobiphenyl und 2,4,5-Trimethylanilin berücksichtigt. Die Konzentrationen lagen deutlich unterhalb der Konzentration von 2-Naphthylamin, zum Teil unterhalb der Nachweisgrenze (siehe Abschnitt 9.1.4).

Wissenschaftliche Erkenntnisse zur dermalen Einwirkung liegen bisher nicht vor.

Bei der Kaltverarbeitung im Handauftrag von teerhaltigen Materialien wäre unter Berücksichtigung der ermittelten Zeitanteile sowie der Penetrationsrate eine Analogiebetrachtung zu Carbolineum möglich.

Für den Spritzauftrag von teerhaltigen Produkten liegen keine Daten vor.

Korkdämmungen

Im Dachdeckerhandwerk wurden bis in die 1970er-Jahre Isolierungen mit Korkdämmungen ausgeführt, 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.

Dachlacke

Dachlacke auf der Basis lösemittelhaltiger Teerprodukte wurden im Dachdeckerhandwerk bis in die 1960er-Jahre kalt verstrichen. Sie wurden als Grundanstrich im Flachdachbereich angewendet. Bei der Verarbeitung von Dachlacken kam es zu keiner Freisetzung des 2-Naphthylamins in die Atemluft. Lediglich sehr geringfügige dermale Kontakte bestanden über Spritzer auf die Haut (siehe Carbolineum).

10.1.2 Einwirkung weiterer, nicht BK-relevanter aromatischer Amine im Dachdeckerhandwerk

Abdichtung – Flüssigkunststoffe

Neben dem klassischen Abdichtungsmaterial Bitumen werden im Dachdeckerhandwerk seit einigen Jahren gelegentlich Mehrkomponenten-Kunstharzsysteme auf der Basis von ungesättigten Polyesterharzen, Methylmethacrylatharzen, Polyurethanen oder Polyharnstoff-Polyurethan-Kombinationen verwendet. 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 Abschnitt 10.12).

Keine Einwirkung aromatischer Amine im Dachdeckerhandwerk

Keine Einwirkung im Sinne der BK-Nr. 1301 besteht bei:

- Verwendung von bitumenhaltigen Produkten ,
- Abbruch/Abriss von Teerdachbahnen (siehe Abschnitt 10.13).

Flachdachabdichtung – Bitumendachbahnen

Bitumen wurde in Blöcken geliefert. 1964 kamen die ersten Bitumenschweißbahnen auf den Markt, die ab den 1970er-Jahren verstärkt eingesetzt wurden. Die Bitumenschweißbahnen wurden mit einem Propangasbrenner oder Heißluftfön von der Unterseite erhitzt. 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 Einwirkung gegenüber krebserzeugenden aromatischen Aminen ausgeschlossen.

Abbruch/Abriss von Teerdachbahnen

Bei Abbrucharbeiten von Teerdachbahnen oder Korkteerdämmungen ist mit keiner Einwirkung zu 2-Naphthylamin zu rechnen, da dieses sich im Laufe der Zeit zersetzt hat.

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.

10.2 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.

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. Weiterführende Informationen zu Inertol-Produkten finden sich in Abschnitt 10.10.

10.2.1 Einwirkung BK-relevanter[5] aromatischer Amine bei Korrosionsschutzarbeiten

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.

Meist sind in die Stahlwasserbau-Anlagen Bauteile aus Beton integriert. Da diese Betonteile ebenfalls permanent

5 Verweis auf die aufgeführten Stoffe gemäß der Stellungnahme des ÄSVB bzw. BMAS vom 12.09.2016

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. Im Stahlwasserbau und teilweise in anderen speziellen Bereichen (z. B. Kraftwerke, ausgewählte Chemieanlagen) hat man in der Regel Teerpech- oder Teerpech-Epoxidharz-Beschichtungen den Vorzug gegenüber Bleimennige- oder Zinkchromat-Grundierungen gegeben.

Teerpech-Produkte

Teerpechbeschichtungen bestanden aus Steinkohlenteerpech, das in organischen Lösemitteln gelöst war. Die Beschichtungen wurden von Hand kalt verstrichen. Hierbei kann es gelegentlich zu sehr geringfügigen dermalen Einwirkungen 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 Einwirkung.

Bis Ende der 1990er-Jahre wurden noch zu ca. 30 bis 50 % steinkohlenteerpechbasierte Produkte neben den Ersatzprodukten verwendet. Seit Ende der 1980er-Jahre wurden für diese Bereiche aber zunehmend Produkte aus Teerersatzstoffen hergestellt.

Nach 2001 wurden teerpechhaltige Beschichtungsstoffe bis auf wenige Ausnahmen nicht mehr eingesetzt.

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.

Teer-Epoxidharz-Produkte

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, wurden Teer-Epoxidharz-Systeme noch bis Oktober 2020 verwendet. Diese Materialien enthielten anstelle von herkömmlichem Teerpech/Teerölen entweder Petrolharz, modifiziertes Teerpech oder modifizierte Teeröle, deren krebserzeugende Komponenten abgereichert wurden.

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 Einwirkung gegenüber krebserzeugenden aromatischen Aminen bei der Verarbeitung von Teer-Epoxid-Produkten vorliegen kann. Bei Handauftrag bestand nur dermale Einwirkung, bei der Anwendung im Spritzverfahren kam es zu inhalativer und dermaler Einwirkung.

10.2.2 Einwirkung weiterer, nicht BK-relevanter aromatischer Amine

Zweikomponenten-Epoxidharz-Lackfarben

Epoxidharze sind in der Regel Zweikomponentenprodukte, bestehend aus einer Epoxidharz- und einer 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 (siehe Abschnitt 18.1). 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 eingestuften aromatischen Aminen. Sofern Epoxidharz-Lackfarben im Korrosionsschutz als Deckbeschichtung benutzt wurden, enthielten deshalb deren Härter nur gelegentlich 4,4′-Diaminodiphenylmethan.

Epoxidharz-Produkte mit 4,4′-Diaminodiphenylmethan als Härter sind zwar für spezielle technische Anwendungen wichtig, ihre Bedeutung insgesamt 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.

10.2.3 Keine Einwirkung von aromatischen Aminen

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 Einwirkung durch aromatische Amine. Das 4,4′-Diaminodiphenylmethan wird beim Aushärten zu wasserunlöslichen Verbindungen umgesetzt und liegt als solches nicht mehr vor.

Zur Situation beim Entfernen teerhaltiger Beschichtungen siehe Abschnitt 10.13.

10.3 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, Tunnel- und Ringöfen für keramische Materialien, Schmelzwannen für die Glasindustrie, Verbrennungsöfen für Kraftwerke und Müllverbrennungsanlagen 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 17).

Teerpechgebundene Feuerfestmaterialien benötigt man nur in einigen Anlagen zur Eisen- und Stahlerzeugung. Bereiche, in denen Beschäftigte des Feuerungsbaus geformte oder ungeformte Erzeugnisse mit Teerpechbindung verarbeiten, können z. B. Hochöfen, Gießrinnen, Konverter oder Stahlpfannen sein.

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 „Feuerfeste Materialien für die Eisen- und Stahlerzeugung“ in diesem Kapitel) 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 [158].

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. Gegebenenfalls 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 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, während 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.

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, unter Umständen durch Ausblasen mit einer Druckluftlanze, wird eine neue, etwa 5 cm starke Schicht Feuerfestmasse im Spritzverfahren aufgetragen. Das in erdfeuchtem Zustand in Säcken angelieferte Material wird per Hand in einen Mischer (z. B. Durchlaufmischer) gefüllt. Da Hochöfen in der Regel nicht nur mit einer Gießrinne bestückt sind, kann der Hochofenbetrieb weiterlaufen, auch wenn eine Gießrinne saniert wird. Durch Übertragung der Wärme vom Hochofen auf die Umgebung kann die Temperatur einer Gießrinne bei der Sanierung 200 °C oder mehr betragen.

Nach mehrmaligen Sanierungsgängen ist die Auskleidung der Rinne nicht mehr zu reparieren und muss gänzlich erneuert werden. Dazu wird als erstes die komplette Feuerfestauskleidung teils von einem Bagger, teils mit Drucklufthämmern von den Wandungen und dem Boden der Gießrinne entfernt, sodass der Stahlbeton sichtbar wird. Anschließend wird eine Stahlschalung installiert. Das Einbringen der Feuerfestmasse in die Gießrinnne 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.

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.

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 werden ebenfalls von Unternehmen des Feuerungsbaus ausgeführt.

Feuerfeste Materialien für die Eisen- und Stahlerzeugung

Bei der Eisen- und Stahlerzeugung werden als feuerfeste Auskleidung häufig teerpech- bzw. kohlenstoffgebundene Materialien, Kohlenstoffsteine oder Grafitsteine

eingesetzt. Bei der Herstellung teerpech- bzw. kohlenstoffgebundener Feuerfeststeine oder Kohlenstoffsteine werden anorganisch-mineralische Basiskomponenten wie Magnesit oder Rohstoffe wie Petrolkoks, Pechkoks oder 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, findet eine Verkokung statt, eine Umwandlung des Teerpechs in Bindekoks. Diesen Prozess bezeichnet man auch als Carbonisierung. Dabei werden nochmals flüchtige Bestandteile ausgetrieben [159, 160].

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 unter anderem, 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.

10.3.1 Einwirkung BK-relevanter[6] aromatischer Amine im Feuerungsbau

Die Tätigkeit in Hochöfen, Konvertern und Pfannen sowie an Gießrinnen ist beim Ausbruch und beim Abfräsen alter Feuerfestmaterialien mit einer intensiven Staubentwicklung verbunden. Beim Einbau teerpechgebundener Feuerfestmassen tritt ebenfalls eine Staubentwicklung auf. Deren Intensität hängt davon ab, wie die Feuerfestmassen eingebracht werden (Sackentleerung, Schuttrutsche, 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 Einwirkung durch Inhaltsstoffe von teerpechgebundenen ungebrannten Feuerfestmassen ist beim Einbau dieser Materialien als Stampfmasse für Ringfugen, als Ausgleichsmasse im Bodenbereich von Hochöfen, als Stichlochstopfmasse und bei der Neuzustellung oder Sanierung von Gießrinnen anzunehmen. Auch beim Schneiden von teerpechgebundenen Feuerfeststeinen, die noch nicht gebrannt wurden, kann eine Einwirkung durch Teerbestandteile vorgelegen haben.

10.3.2 Keine Einwirkung von aromatischen Aminen im Feuerungsbau

Bei der Verarbeitung von Grafitblöcken, Kohlenstoffsteinen und kohlenstoffgebundenen Steinen – also sämtliche Materialien, die eine Carbonisierung durchlaufen haben – ist keine Einwirkung durch aromatische Amine zu erwarten, da diese infolge dieses Prozesses vollständig ausgetrieben wurden.

Ehemals ungebrannte teerpechhaltige Feuerfestmassen, die bei der Sanierung abgefräst oder vor der Neuzustellung ausgebrochen werden, waren während des

6 Verweis auf die aufgeführten Stoffe gemäß der Stellungnahme des ÄSVB bzw. BMAS vom 12.09.2016

vorangegangenen Betriebs so hohen Temperaturen ausgesetzt, dass ebenfalls eine Carbonisierung stattgefunden hat. Folglich tritt beim Entfernen dieser Materialien keine Einwirkung durch aromatische Amine auf (siehe Kapitel 17).

10.4 Malerhandwerk

10.4.1 Grundsätzliche Betrachtungen und Begriffsdefinitionen im Malerhandwerk

Der Begriff „Farbe“ hat im Malerhandwerk eine dreifache Bedeutung. Man 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:

- Farbmittel,
- Bindemittel,
- Lösemittel.

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:
   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 ungeeignet. Beispiele für Malerpigmente auf der Basis anorganischer Verbindungen sind heute Lithopone, Titandioxid, Zinkweiß, Englischrot, Chromoxidgrün, Berlinerblau und Ultramarin, früher auch Cadmiumgelb und Chromgelb.
2. 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 (siehe Kapitel 7). 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 Malerhandwerk eingesetzt wurden oder werden, sind Echtgelb, Hansagelb, Lackrot, Permanentrot, Signalrot, Ecelackviolett, Brillantgrün, Heliogenblau, Bremerblau und Pigmenttiefschwarz.
3. Azofarbmittel

- Azofarbstoffe
  - Azofarbstoffe auf der Basis krebserzeugender aromatischer Amine
  - Azofarbstoffe auf der Basis nicht krebserzeugender aromatischer Amine
- Azopigmente

4. Farbmittel anderer Konstitution

- Farbstoffe (z. B. Triarylmethan- oder Anthrachinonfarbstoffe)
- Pigmente (z. B. Phthalocyaninpigmente)
- Natürliche Farbmittel: Farbstoffe und Pigmente aus Tieren, Pflanzen, Erde oder Mineralien gewonnen

Farbstoffe im Malerhandwerk

Farbstoffe sind lösliche Farbmittel; sie ergeben mit Wasser oder einem anderen Lösungsmittel eine Färbeflüssigkeit. Sie 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. 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 um Gemische, die durch einen bestimmten Anteil von Farbmittel, der sich auch in Flüssigkeit nicht von der Masse löst, gefärbt sind. Mit Farbstoffen werden ausschließlich lasierende Anstriche erzeugt

Pigmente im Malerhandwerk

Pigmente sind unlösliche Farbmittel. Bezug ist das jeweilige Anwendungsmedium, im vorliegenden Fall das Malerprodukt bzw. das Lösungsmittel des Malerproduktes. Mit Pigmenten können deckende und lasierende Anstriche erzeugt werden. 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, ein noch älterer Name ist der Begriff „Körperfarbe“.

Da im Malerhandwerk im Wesentlichen deckende Produkte verarbeitet werden, benötigt man in der Regel Pigmente. *Bolt* und *Golka* [161] schreiben zur Verwendung von Azofarbmitteln in Malerprodukten: *„Anstrichmittel für den Wand- und Fassadenbereich waren auch früher in der Regel mit mineralischen Pigmenten angesetzt. Für die Diskussion eines Risikos, an Harnblasenkarzinom zu erkranken, können diese Bereiche außer Betracht bleiben, weil hier praktisch keine Azofarbmittel eingesetzt wurden.*“

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.

Pulverfarben (Trockenfarben)

Als Pulverfarben werden sämtliche pulverförmigen Farbmittel, die im Malerhandwerk zur Herstellung eines Malerproduktes verwendet werden können, 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 die im Malerhandwerk tätigen Personen die Begriffe „Teerfarben“ oder „Anilinfarben“. Insbesondere in den 1940er- bis 1960er-Jahren waren diese Bezeichnungen im Sprachgebrauch üblich. Bei den Begriffen „Teerfarben“ bzw. „Anilinfarben“ handelt es sich um Synonyme. Sie stammen aus einer Zeit, in der Farbstoffe aus Inhaltsstoffen des Steinkohlenteers (z. B. Benzol, Naphtalin, Anilin) hergestellt wurden. Diese Namensgebung ist historisch bedingt und hat ihren Ursprung darin, dass diese künstlichen Farben oft aus dem Ursprungsstoffgemisch Teer über die Zwischenstufe Anilin hergestellt wurden. Die Begriffe „Azofarbstoff“ und „Azopigment“ sind im Malerhandwerk dagegen kaum gebräuchlich.

Bindemittel

Das Bindemittel 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 unter anderem 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).

10.4.2 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 im Malerhandwerk tätigen Personen 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.

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. In den Malerbetrieben wurden zu dieser Zeit sowie bis Ende der 1950er-Jahre üblicherweise 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 – Kalk-, Leim- und Ölfarben selbst hergestellt. Heutzutage hat sich die Technik der Kalk- und Leimfarben im Repertoire von Kirchenmalern und Restaurationsbetrieben erhalten.

10.4.3 Einwirkung BK-relevanter[7] aromatischer Amine und Azofarbstoffe im Malerhandwerk

BK-relevante aromatische Amine in Malerprodukten

Einwirkung bei der Verarbeitung von Carbolineum als Holzschutzmittel (siehe Abschnitt 10.5).

BK-relevante Azofarbstoffe in Malerprodukten

Bis 1959 kann beim eigenhändigen Herstellen und Verarbeiten von Malerprodukten eine Einwirkung gegenüber Azofarbstoffen möglich gewesen sein kann.

Dagegen kann ab 1960 nur noch bei der sehr seltenen Herstellung von Holzbeizen aus Pulverbeizen Kontakt zu Azofarbstoffen vorgelegen haben.

Ausschlusskriterien

Bei der Betrachtung der Einwirkungsmöglichkeiten im Malerhandwerk ist zunächst zwischen Arbeiten im Innen -und Außenbereich zu differenzieren. Azofarbstoffe sind wegen ihrer Löslichkeit und geringen Lichtechtheit für Anwendungen im Außenbereich unbrauchbar. Auch Azopigmente waren für Außenanstriche nicht genügend licht- oder kalkecht. Dauerhafte farbige Außenanstriche wurden mit anorganischen Pigmenten vorgenommen. Deshalb kann auch bei Außenarbeiten kein Kontakt zu Azofarbstoffen bestanden haben.

Weiterhin ist bei einer Einwirkung gegenüber Azofarbstoffen grundsätzlich zwischen den Malerarbeiten, die die beschäftigte Person mit bunten Materialien durchgeführt hat, und den Malerarbeiten mit weißen Farben und Lacken bzw. farblosen Lacken, sogenannten Klarlacken, zu unterscheiden. Klarlacke enthalten weder Farbstoffe noch Pigmente, weiße Farben und Lacke nur Weißpigmente. Bei der Verarbeitung weißer und farbloser Produkte ist eine Einwirkung 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 im Malerhandwerk verwendet wurden, 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. Einwirkungen gegenüber Azofarbstoffen sind folglich nur für Malerarbeiten mit bunten Produkten im Innenbereich in Erwägung zu ziehen.

Farben und Lacke mit einem möglichen Bezug zu Azofarbstoffen wurden im Malerhandwerk 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. Das reine Anmischen eines Farbtons z. B. aus weißer Dispersionsfarbe und einer bunten Abtönpaste aus der Tube ist keine Herstellung. Um Verwechslungen zu vermeiden, sollten deshalb bei der Fragestellung nicht die Worte „anmischen“ und „anrühren“ verwendet werden, sondern gezielt nach der eigenen Herstellung – unter Verwendung von Farbmühlen, da die Farbmittel grobkörnig waren – gefragt werden.

Die Materialien wurden von Hand mit Pinsel oder Bürste aufgetragen. Das Spritzverfahren war damals weniger weit verbreitet als heute und wurde nur für hochwertige Lackierungen angewendet. Eine Einwirkung gegenüber Farbstäuben konnte beim Abwiegen, Umfüllen, Mischen, Mahlen in Farbmühlen, Schleifen und beim Aufkehren von verschütteten Pulverfarben mit dem Besen auftreten. Dermale Einwirkung war bei vorstehend genannten Tätigkeiten sowie beim Aufbringen der Farben und Lacke mit Pinsel oder Bürste gegeben.

Arbeiten mit selbst hergestellten bunten Produkten im Innenbereich

Die Pulverfarben, die im Malerhandwerk zur Herstellung von Kalk- und Leimfarben sowie allen deckenden Lacken für den Innenbereich eingesetzt wurden, waren vorwiegend anorganische bzw. mineralische Pigmente, z. B. Chromoxidgrün, Englischrot, Ocker oder Umbra. Organische Pigmente waren früher – im Gegensatz zu heute

7 Verweis auf die aufgeführten Stoffe gemäß der Stellungnahme des ÄSVB bzw. BMAS vom 12.09.2016.

– selten vertreten. Azofarbstoffe und andere organische Farbstoffe sind, wie bereits dargelegt, aufgrund ihrer Löslichkeit für diese Zwecke ungeeignet.

Wände gestalten mit Musterwalzen

Die im Malerhandwerk tätigen Personen haben mit ihren selbst hergestellten Leimfarben Innenwände nicht nur flächig gestrichen, sondern die gestrichene Wand bisweilen zusätzlich künstlerisch gestaltet. Hierfür wurden Musterwalzen (**Abbildung 24**, links) 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 24, rechts).

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 wurden, 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 (**Abbildung 25**) wählten die Kunden ein Muster aus. Die Musterwalzen-Technik diente schwerpunktmäßig in den 1950er- und 1960er-Jahren als Ersatz für Tapeten.

Abbildung 24:
Musterwalzen-Sortiment (links) und Gerät mit Musterwalze und Transportwalzen (rechts)





Abbildung 25:
Musterblätter





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 lösungsmittelecht waren, in den Handel gelangen. 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. Die schlechte Qualität dieser Ware bemerkte man 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 die Beschäftigten 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. Daneben wurden im Malerhandwerk aber auch Farbstoffe zum Anmischen von Lasuren benutzt.

Zur Herstellung von Farbbeizen für Holz wurden entweder Pulverbeizen (Farbstoffe) aus dem Handel oder auch für diesen Zweck geeignete Pigmente verwendet. Diese Erkenntnisse über die Vorgehensweise bei der Herstellung von Holzbeizen und Lasuren resultieren aus vielfachen Gesprächen mit im Malerbereich tätigen Personen.

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.

Nach *Bolt* und *Golka* „dürfen heute auftretende Erkrankungen in keiner Weise mit den heutigen Einwirkungsbedingungen und Tätigkeitsprofilen im Malerhandwerk in Verbindung gebracht werden. Es handelt sich um ein Problem alter Einwirkungen (bis spätestens Ende der 1950er-Jahre), die mit dem heutigen Berufsbild nicht zu vergleichen sind“ [161].

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

Bei der analytischen Untersuchung von 161 historischen Farbbeizen aus den Jahren vor 1970 waren in rund 50 % der Proben keine eingestuften 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 11.2.2.

Beizarbeiten mit Farbbeizen

Objekte, die farbig gebeizt wurden, waren Schränke, Kommoden, Holzvertäfelungen oder auch Treppengeländer im Innenbereich. Die Arbeitsweise ist im Kapitel 11 beschrieben. Beizarbeiten gehörten zu den im Malerhandwerk selten durchgeführten Tätigkeiten.

10.4.4 Nachweis der Einwirkung gegenüber Azofarbstoffen und Problem der Rückverfolgbarkeit

Bei der Beurteilung eines Malerarbeitsplatzes treten im Hinblick auf eine Einwirkung gegenüber Azofarbstoffen 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:

- 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. 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, Technisches Hilfswerk etc. [162].

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

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

Überdies richtete sich das Interesse der Beschäftigten im Malerhandwerk auf den Farbton und die Materialeigenschaften wie Lichtechtheit und Unlöslichkeit. Sie kennen meist nur den Hersteller des Endproduktes. An genaue Produktbezeichnungen oder Artikelnummern können sich die Anwendenden 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 Einwirkung gegenüber Azofarbstoffen abgeleitet werden. Derartige Arbeiten sind zwar Verdachtshinweise, aber für sich gesehen keine Beweise.

Betrachtet man Einwirkungen 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 Einwirkung 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.

10.4.5 Vorgehensweise bei der Ermittlung und Bewertung

Ermittlungen sind so exakt und umfassend wie möglich durchzuführen. 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, Einwirkungsbewertung und Plausibilitätsprüfung sind folgende Punkte 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, Lösungsmittelechtheit) stets eine eindeutige Vorrangstellung.
- Mindestens zwei Drittel aller Malerprodukte enthielten nur Weißpigmente. Für die Verarbeitung von weißen Farben und Lacken kommt eine Einwirkung 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 eine versicherte Person nur während Malerarbeiten mit bunten Materialien im oder für den Innenbereich gegenüber Azofarbstoffen exponiert gewesen sein.

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

Falls die Ermittlungen zu keinem Ergebnis führen, darf für das Gebiet der BRD bis 1971 und für das Gebiet der DDR bis 1976 anhand der Kenntnisse über Azofarbstoffe im Malerhandwerk die Einwirkungsbeurteilung, wie nachfolgend dargelegt, vorgenommen werden:

- Bis 1950:
  Während der Kriegsjahre und der Nachkriegszeit gilt eine Einwirkung 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 Einwirkung gegenüber Azofarbstoffen verbunden. Nur wenn eindeutige Beweise vorliegen oder sich begründete außergewöhnliche Verdachtsmomente dafür ergeben, dass anstelle von Pigmenten Farbstoffe verwendet wurden, kann ein Kontakt zu Azofarbstoffen in gewissem Umfang als wahrscheinlich gelten. Ein eindeutiger Beweis liegt z. B. vor, wenn alte Pulverfarben, mit denen Versicherte gearbeitet haben, 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, kam im Malerhandwerk beim 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 eingestuften 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 11.2.2. Insgesamt betrachtet ist deshalb die Wahrscheinlichkeit, dass eine beschäftigte Person im Malerhandwerk 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:
  Einwirkung 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 Einwirkung gegenüber Azofarbstoffen auf der Basis aromatischer Amine mit Harnblasenkrebs erzeugendem Potenzial im Sinne der BK-Nr. 1301 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 Einwirkung 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 Einwirkung durch Azofarbstoffe und damit die Berechnung einer Dosis sind nicht möglich. Die Zugabe krebserzeugender aromatischer Amine zu den üblichen Malerprodukten kann ausgeschlossen werden.

10.4.6 Einwirkung nicht BK-relevanter aromatischer Amine – Sonstige Tätigkeiten im Malerhandwerk

Eine Einwirkung nicht BK-relevanter aromatischer Amine kann bei folgenden Tätigkeiten vorgelegen haben:

- Korrosionsschutz (siehe Abschnitt 10.2),
- Fahrzeuglackierung (siehe Abschnitt 12.4),
- Bodenbeschichtung (siehe Abschnitt 10.12),
- Fußbodenverlegung.

Bei der Fußbodenverlegung werden in seltenen Fällen Epoxidharzklebstoffe verwendet. Krebserzeugende aromatische Amine kommen als Härter in Fußbodenklebstoffen nicht vor.

10.4.7 Keine Einwirkung von aromatischen Aminen und Azofarbstoffen im Malerhandwerk

Thermisches Entschichten

Alte organisch gebundene Beschichtungen lassen sich durch thermische Behandlung mit dem Propangasbrenner oder mit dem Heißluftfön entfernen. Bei Temperaturen ab 600 °C findet eine 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 aromatischer Amine bei der reduktiven Spaltung der Azobindung auf chemischem Wege oder durch Enzyme sind die Vorgänge beim thermischen Entschichten in keiner Weise zu vergleichen.

Xylamon und Xyladecor

Die 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 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 10.5) im Programm, die neben Teeröl noch Pentachlorphenol und Lindan enthielten. Diese Spezialprodukte dienten zur Nachpflege grundimprägnierter Kühlturmhölzer und ähnlicher Anwendungsbereiche.

10.5 Holzschutz

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 wurden Bahnschwellen, Pfähle, Masten, Wasserbauhölzer, Zäune und ähnliche Holzbauteile für den Außenbereich meist mit Steinkohlenteerölen imprägniert. Außerdem dienten diese 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) 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),
- Teerölpräparaten.

Bei den Steinkohlenteer-Imprägnierölen handelt es sich um reine Steinkohlenteeröle, die durch Weiterbehandlung der bei der Rohteerdestillation gewonnenen Steinkohlenteeröl-Fraktionen entstehen.

Die Bezeichnung „Carbolineum“ geht auf ein im Jahre 1888 patentiertes Holzschutzmittel zurück, das durch partielle Chlorierung von Steinkohlenteer-Imprägnieröl erzeugt 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 Prüfprädikat 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 geführt wurde. Die Verwendung von Carbolineum war nicht auf den Holzschutz beschränkt. Es gab im Handel z. B. ein „Obstbaumkarbolineum“, das zur Bekämpfung von Schädlingen im Obstanbau eingesetzt wurde.

Umgangssprachlich hat sich der Begriff „Carbolineum“ für alle Holzschutzmittel auf der Grundlage von Steinkohlenteerölen durchgesetzt, sodass mitunter auch Teerölpräparate als „Carbolineum“ bezeichnet wurden.

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.

Seit 2006 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 [163].

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 teerölhaltigen 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 Braunkohlenschwelöl 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“), das lediglich versuchsweise getestet wurde, aber nicht zur Marktreife gelangt ist.

10.5.1 Einwirkung BK-relevanter[8] aromatischer Amine durch die Verwendung Steinkohlenteeröl-Holzschutzmitteln

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 [164] kann als typische Zusammensetzung für ein Carbolineum 50 bis 70 % Anthracenöl mit einem 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 [165]. 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.

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.

Dermale Einwirkung

Im Normalfall trafen bei der Verarbeitung von Carbolineum mit dem Pinsel nur kleinere, vereinzelte Spritzer (aus Sitz- oder Steharbeiten) auf die Haut. Nach der „rule-of-hand“-Methode [166] lässt sich die Menge an Carbolineum, die dabei pro Tag auf die Haut gelangt ist, abschätzen. Sie liegt zwischen 0,05 und 0,1 ml Carbolineum, dies entspricht 0,05 oder 0,1 g (Dichte von Carbolineum liegt bei ca. 1 g/cm^3 = 1 g/ml) und somit 0,014 bzw. 0,028 mg 2-NA bzw. durchschnittlich 0,021 mg 2-NA pro Arbeitstag/Schicht.

Ist das Carbolineum dagegen über den Pinsel auf die Hand(-innenseite) gelangt, können bis zu 0,25 ml (entspricht 0,25 g) die Haut benetzt haben. Dies entspricht 0,07 mg 2-NA pro Arbeitstag/Schicht.

Die Verarbeitung im Spritzverfahren war mit dermaler und inhalativer Einwirkung 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 (entspricht 1 g) auf die Haut gelangt sein, d. h. bei einem Gehalt von 280 mg/kg 2-NA gelangen somit 0,28 mg pro Arbeitstag/Schicht auf die Haut.

Die Penetrationsrate bleibt bei diesen Überlegungen unberücksichtigt.

Inhalative Einwirkung

Zusätzlich zur dermalen Einwirkung liegt im Spritzverfahren eine inhalative Einwirkung vor, für die keine Arbeitsplatzmessungen vorliegen. Generell ist die Art, Dauer und Häufigkeit zu ermitteln.

10.5.2 Vorgehensweise bei der Ermittlung der Anwendung von Carbolineum

Malerhandwerk

Die dem Malerhandwerk erteilten Aufträge zur Imprägnierung mit Carbolineum beschränkten sich üblicherweise auf kleine Flächen wie Zäune oder Pergolen. Die Maler führten die Arbeiten von Hand mit einem Pinsel aus. Die

8 Verweis auf die aufgeführten Stoffe gemäß der Stellungnahme des ÄSVB bzw. BMAS vom 12.09.2016

Einwirkung 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 Überkopfarbeiten angefallen sind, wurde nicht Carbolineum, sondern es wurden lösungsmittelhaltige Holzlasuren auf der Basis fungizider Wirkstoffe eingesetzt.

Die Arbeiten mit Carbolineum waren bei den Beschäftigten im Malerhandwerk wegen des Teerölgeruchs nicht sehr beliebt und außerdem an bestimmte Witterungsverhältnisse gebunden, sodass diese Arbeiten hauptsächlich in den Sommermonaten ausgeführt wurden.

Ferner haben hingegen Privatpersonen oder Selbstständige 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 erforderlich waren.

Aus den genannten Gründen verbrachten Beschäftigte im Malerhandwerk nur einen geringen Prozentanteil ihrer Arbeitszeit mit der Verarbeitung von Carbolineum. In der Regel lag dieser unter 1 % der Jahresarbeitszeit (max. 5 % in den Sommermonaten). Einzelne Maler hatten beruflich sogar nie Umgang damit. Carbolineum war deshalb kein typisches Malerprodukt.

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.

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 Einwirkung verbunden, eine dermale Einwirkung 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 Einwirkung gegenüber PAK und aromatischen Aminen gemessen. Bei mehreren Schweißvorgängen konnte in keinem Fall 2-Naphthylamin – bei einer Bestimmungsgrenze von 0,03 mg/m^3 – nachgewiesen werden [167, 168].

10.6 Schornsteinfegerhandwerk

Versicherte Personen im Schornsteinfegerhandwerk waren bei der Reinigung von Haus- und Industrieschornsteinen, die von außen (Dach oder 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.

10.6.1 Einwirkung BK-relevanter[9] aromatischer Amine im Schornsteinfegen

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 [169].

Aromatische Amine in der Luft am Arbeitsplatz beim Schornsteinfegen

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 [170]:

- < 0,02 µg/m^3 (Bestimmungsgrenze) für 2-Naphthylamin (ohne Luftgrenzwert),
- 0,075 µg/m^3 für o-Toluidin (ehemaliger TRK-Wert: 500 µg/m^3).

Innere Belastung von Personen im Schornsteinfegerhandwerk gegenüber aromatischen Aminen

Untersuchungen der inneren Belastung von elf Personen im Schornsteinfegerhandwerk durch aromatische Amine ergaben folgende Resultate [171]: 2-Naphthylamin kommt wegen seiner eindeutig humankanzerogenen Potenz bei der Beurteilung der Belastung besondere Bedeutung zu. Es wurde allerdings nur bei einer der elf

9 Verweis auf die aufgeführten Stoffe gemäß der Stellungnahme des ÄSVB bzw. BMAS vom 12.09.2016

Personen 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.

10.6.2 Einwirkung BK-relevanter[10] aromatischer Amine beim Schornsteinfegen

Aromatische Amine in der Luft am Arbeitsplatz beim Schornsteinfegen

Beim Kehren von Schornsteinen (Brennstoff war Steinkohle) ergaben Luftmessungen folgende Schichtmittelwerte (Kehrzeiten: ca. zwei bis drei Stunden pro Schicht) [170]:

- 0,215 µg/m³ für Anilin (AGW: 8.000 µg/m³),
- 0,180 µg/m³ für m-Toluidin (ehemaliger MAK-Wert: 9.000 µg/m³).

Innere Belastung von Personen im Schornsteinfegerhandwerk gegenüber aromatischen Aminen

3,3′-Dichlorbenzidin, ein krebserzeugendes aromatisches Amin der Kategorie 1B, wurde ebenfalls nur bei einer Person 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 [171].

10.7 Kampfmittelbeseitigung und Sanierung von Rüstungsaltlasten

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 Rüstungsaltstandorte aus der Zeit des Ersten Weltkrieges.

10.7.1 Vorgehensweisen bei der Kampfmittelbeseitigung

Für die Beseitigung der Gefahren, die von Kampfmitteln ausgehen, sind die jeweiligen Bundesländer zuständig. Die Vorgehensweise zur Kampfmittelbeseitigung in den Ländern ist unterschiedlich [172]. 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 Rüstungsaltlasten (siehe Abschnitt 10.7.3).

Aus Sicherheitsgründen wurde schon bald nach Kriegsende mit der Untersuchung von Verdachtsflächen und 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

10 Verweis auf die aufgeführten Stoffe gemäß der Stellungnahme des ÄSVB bzw. BMAS vom 12.09.2016

führt man auf Arealen durch, auf denen bekanntermaßen eine hohe Stückzahl kleinerer Munition liegt.

Der Identifizierung der Kampfmittel durch eine verantwortliche fachkundige Person kommt hohe Bedeutung zu. In Abhängigkeit von der Art des gefundenen Kampfmittels und den davon ausgehenden Gefährdungen (Explosionsgefahr, Brandgefahr, Vergiftungsgefahr) entscheidet die verantwortliche fachkundige Person über die weiteren zu ergreifenden Maßnahmen. Kampfmittel, die als nicht transportfähig eingestuft werden, werden an Ort und Stelle durch Sprengen oder Verbrennen unschädlich gemacht.

Zerlegen und Vernichten von Kampfmitteln, die Sprengstoffe und Treibladungen enthalten

Einige Betriebe zerlegen und vernichten die Kampfmittel. Patronen werden in Ausglüh- oder Panzeröfen ausgebrannt. Bomben und andere größere Munition werden nach Entfernung des Zünders unter Sicherheit (Abschottung) aufgesägt, die Hälften aufgehängt und der Sprengstoff durch Schläge auf die Metallhülle ausgeklopft. Das Ausklopfen geschieht entweder von Hand mit einem Hammer oder maschinell in einer Anlage. Der anfallende lose Sprengstoff wird in offenen Brandwannen auf einem Brandplatz abgebrannt [173].

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 erfolgt entweder durch Verbrennen oder chemische Umwandlung. Gleich nach Kriegsende war offenes Verbrennen üblich. Anfang der 1980er-Jahre hat in Münster eine moderne Verbrennungsanlage ihren Betrieb aufgenommen.

Besonderheiten der Kampfmittel aus der Produktion vor 1945

Sprengstoff wird üblicherweise gereinigt, bevor er zur Füllung von Bomben, Granaten etc. verwendet wird. Ungereinigter Sprengstoff verringert die Funktionsfähigkeit, die sichere Handhabung und die Lagerfähigkeit der daraus hergestellten Kampfmittel. Der Reinigungsprozess führt andererseits zu einer Verringerung der Ausbeute: für 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) liegt der Ausbeuteverlust bei 5 %.

Gegen Ende des Zweiten Weltkrieges wurde in Deutschland bei der Produktion von Sprengstoffen aus Zeitgründen und wegen Materialmangels weitgehend auf die 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 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 auch Krusten oder Ausblühungen an den Kampfmitteln gebildet. Derartige Kampfmittel können sich in einem instabilen Zustand befinden.

10.7.2 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) sowie Nitramine wie Cyclotrimethylentrinitramin (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, etwa bei N-Methyl-2,4,6,N-tetranitroanilin (Tetryl). 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. 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 Rüstungsaltstandorten 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 [174].

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

10.7.3 Sanierung von Rüstungsaltlasten

Die Produktionsstätten für Sprengstoffe und chemische Kampfstoffe in Deutschland 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 Rüstungsaltlasten 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-phenylendiamin), das als krebserzeugender Stoff der Kategorie 1B eingestuft ist, lediglich in sechs von ca. 14 000 Proben identifiziert [175].

Das bedeutet, dass sowohl bei der Sanierung von Rüstungsaltlasten 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.

10.7.4 Einwirkung BK-relevanter[11] aromatischer Amine bei der Kampfmittelbeseitigung und Sanierung von Rüstungsaltlasten

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. Beschäftigte von Kampfmittelzerlegebetrieben, der Kampfmittelräumung und -beseitigung sowie der Sanierung von Rüstungsaltlasten waren daher 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.

Dennoch können in Einzelfällen BK-relevante aromatische Amine entgegen der üblichen Verfahrensweise als Streckmittel oder Stabilisator in Munition verwendet worden sein.

Der analytische Nachweis von 2-Naphthylamin in einer Granatenfüllung (siehe Abschnitt 10.7.2) zeigt, dass Beschäftigte aus dem Bereich Kampfmittelbeseitigung und Sanierung von Rüstungsaltlasten in Einzelfällen gegenüber diesem humankanzerogenen aromatischen Amin exponiert gewesen sein können.

10.7.5 Einwirkung nicht BK-relevanter aromatischer Amine bei der Kampfmittelbeseitigung und Sanierung von Rüstungsaltlasten

Aromatische Amine können auch 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 (bei beschädigten Kampfmitteln wie Bombenzerschellern oder 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. Es handelt sich dabei jedoch nach derzeitigem Kenntnisstand nicht um ein BK-relevantes aromatisches Amin.

Eine entsprechende Einwirkung durch Erdkontakt im Zuge von Rüstungsaltlastsanierungen ist wenig wahrscheinlich, eine Einwirkung bei der Bodenerkundung und Kampfmittelräumung gilt als extrem unwahrscheinlich.

Im Zusammenhang mit Arbeiten der Kampfmittelräumung etc. können weitere Stoffe vorkommen, die nach derzeitigem Kenntnisstand nicht BK-relevant sind (**Tabelle 22**).

11 Verweis auf die aufgeführten Stoffe gemäß der Stellungnahme des ÄSVB bzw. BMAS vom 12.09.2016

Tabelle 22:
Stoffe, die bei Arbeiten der Kampfmittelräumung vorkommen können

Einstufung	Stoff	CAS-Nr.	Quelle/Vorkommen	Blase/Harnwege (BK-Nr. 1301)
K1B	2-Nitronaphthalin (kein a. A.)	581-89-5	zu 0,84 g/kg in einer Granate gefunden	Stoff mit geringem Blasenkrebsrisiko
K1B	2,4-Diaminotoluol	95-80-7	0,04 % der untersuchten Proben[1]) (Umwandlungsprodukt von TNT)	nein
K1B	2,4-Dinitrotoluol (kein a. A.)	121-14-2	20 % der untersuchten Bodenproben[1])	nein
K1B	3,4-Dinitrotoluol (kein a. A)	610-39-9	1-2 % der untersuchten Proben[1])	nein
K1B	o-Nitrotoluol (kein a. A.)	88-72-2	1-2 % der untersuchten Proben[1])	nein
K1B	2,6-Dinitrotoluol (kein a. A.)	606-20-2	10 % der untersuchten Proben[1])	nein
n. k.	Diphenylamin	122-39-4	aus Stabilisator in Kampfmitteln	nein
K2	Dinitronaphthalin (kein a. A.)	27478-34-8	als Füllung für Kampfmittel	nein (Kanzerogenität betrifft die Niere, nicht gesichert)
[2])	Tetryl = N-Methyl-2,4,6,N-Tetranitroanilin	479-45-8	Bestandteil von Sprengstoff, zu 1 mg/kg in Bodenprobe gefunden[1])	nein (betrifft Leber u. a.)
K2[3])	2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) (kein a. A.)	118-96-7	Bestandteil von Sprengstoff	nein
n. k.	1-Nitronaphthalin	86-57-7	z. B. 60,4 g/kg in einer Granate	nein
n. k.	1-Naphthylamin	134-32-7	z. B. 6,49 g/kg in einer Granate	nein
n. k.	2-Amino-4,6-Dinitrotoluol	35572-78-2	Abbau-/Umwandlungsprodukt aus TNT, zu 1,0 - 1,5 mg/kg in Bodenprobe gefunden[1])	nein
n. k.	4-Amino-2,6-Dinitrotoluol	28785-06-0	Abbau-/Umwandlungsprodukt aus TNT, zu 1,0 - 1,5 mg/kg in Bodenprobe gefunden[1])	nein

a. A. = aromatisches Amin, n. k. = nicht kanzerogen
1) Bodenuntersuchung bei Sanierung einer Produktionsstätte für Sprengstoff
2) bisher lediglich Hinweise auf kanzerogene Wirkung, aber noch nicht gesichert (GESTIS)
3) Einstufung nach TRGS 905

10.7.6 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 [176]. Das Probandenkollektiv bestand aus 13 Beschäftigten zweier Kampfmittelzerlegebetriebe und 13 unbelasteten Vergleichspersonen. Bestimmt wurde 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 expositionsmindernden 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-2,6dinitrotoluol, 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.

10.8 Parkettleger-Handwerk

Im Parkettleger-Handwerk werden allgemein folgende Tätigkeiten ausgeführt:

- Prüfen und Vorbereiten des Untergrundes für das Verlegen von Parkett,
- Messen und Einteilen der zu belegenden Flächen,
- Verlegen von Parkett aus Holz- und Kunststoffen,
- Be- und Verarbeiten von Holz- und Kunststoffen,
- Oberflächenbehandlung durch Schleifen und Versiegeln,
- Anbringen von Sockel- oder Deckleisten.

Holzfußböden wurden ursprünglich auf den Untergrund bzw. auf Lagerhölzer genagelt. Da die Nageltechnik zeitintensiv war, wurde mit dem Verlegen von Holzböden in Klebemassen eine Alternative gefunden, die eine schnellere Fertigstellung der Arbeiten ermöglichte.

10.8.1 Einwirkung BK-relevanter[12] aromatischer Amine im Parkettleger-Handwerk

Zunächst standen in der Praxis nur Klebemassen 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 bis Anfang der 1960er-Jahre und Stabparkett bis Ende der 1960er-Jahre mit Steinkohlenteerpech-Kleber verlegt. Als Ersatz gab es Kunstharzklebstoffe auf dem Markt [177].

Beim Verlegen von Holzpflaster in gewerblichen Räumen (z. B. Automobilwerkstätten) war der Einsatz der steinkohlenteerpechhaltigen Heißkleber, Vorstriche und Pappen bis Ende der 1980er-Jahre Stand der Technik.

Lose verlegtes Holzpflaster GE („Lättchenverlegung“; in der Regel nur für Böden in der Schwerindustrie, in Hallen mit hoher Schubbeanspruchung und in Fahrzeughallen mit abtropfendem Eis- und Schmutzwasser eingesetzt): Die Holzpflasterklötze werden einzeln lose in einer Reihe dicht nebeneinander (pressgestoßen) auf den Untergrund gesetzt. Vor dem Verlegen der nächsten Reihe wird eine Fugenleiste (Lättchen) von 4 bis 6 mm Breite und einer Höhe von 1/3 bis 2/3 der Klotzhöhe in die Fuge eingelegt. An dieses Lättchen wird die nächste Reihe angestoßen. Die Fugen werden nach dem Verlegen mit heißflüssiger Teervergussmasse ausgegossen, überstehende Vergussmasse wird abgestoßen.

Im Tauchverfahren geklebtes Holzpflaster GE („Pressverlegung“): Die Holzpflasterklötze werden einzeln in eine heißflüssige Klebemasse getaucht und in einer Reihe dicht nebeneinander (pressgestoßen) auf den Untergrund geklebt. Die nächste Reihe wird ebenfalls dicht an die schon verlegten Klötze verlegt.

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.

12 Verweis auf die aufgeführten Stoffe gemäß der Stellungnahme des ÄSVB bzw. BMAS vom 12.09.2016

Lösungsmittelhaltige Teerpechklebstoffe und Kunstharzkleber wurden mit einem Zahnspachtel aufgetragen und die Parkettstäbe in die Klebemasse gedrückt. Lediglich bei der Kaltverarbeitung der Steinkohlenteerpech-Klebstoffe sowie beim Einbringen von teerpechhaltigen Unterlagsschichten bestand die Möglichkeit eines Hautkontaktes. Diese Vorgehensweise war typisch für die Verlegung von Parkett in Wohnräumen.

Ähnlich wie im Dachdeckerhandwerk wurde das feste Steinkohlenteerpech in Kesseln geschmolzen, das flüssige Teerpech auf dem Untergrund verteilt und die Hölzer in die Klebemasse eingelegt. Diese Tätigkeiten waren mit einer inhalativen Einwirkung durch Steinkohlenteerpech-Dämpfe verbunden. Diese Vorgehensweise wurde nur bei der Verlegung von Holzpflaster im industriellen Bereich angewandt.

Messungen von aromatischen Aminen in der Luft an Arbeitsplätzen bei der Verarbeitung von Klebstoffen auf der Basis von Steinkohlenteerpech liegen nicht vor. Wie bei der Flachdachabdichtung erfolgte auch bei der Verlegung von Mosaik- und Stabparkett die Verteilung von Heißteer großflächig. Von einer mindestens vergleichbaren Einwirkung kann ausgegangen werden (siehe Abschnitt 10.1).

10.8.2 Keine Einwirkung aromatischer Amine im Parkettleger-Handwerk

Beim Entfernen von Holzfußböden, die mit Klebstoffen auf Steinkohlenteerpech-Basis verlegt worden waren, wurde die innere Belastung gegenüber 2-Naphthylamin untersucht [168]. 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 (siehe Abschnitt 10.13).

10.9 Straßenbau

Unter dem Begriff Straßenbau wird im Folgenden der gesamte Verkehrswegebau verstanden, d. h. neben dem „klassischen“ Straßenbau 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 sogenannten Tragschichten ihre Festigkeit nur durch mechanisches Verdichten erreichen, müssen die Gesteinskörnungen der beiden obersten Schichten (Binde- und Deckschicht) mit einem Bindemittel zusammengehalten werden, um dem motorisierten Verkehr standzuhalten. Der Bindemittelgehalt in Straßenbelägen liegt bei 5 %.

10.9.1 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). 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 Makadam-Bauweise bekannt. Beim Makadam-Straßenbau erfolgt 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 Makadam-Straßenbau ab.

Straßenbau in Deutschland

Aufgrund der leichten Verfügbarkeit von Kohle und des gleichzeitigen Mangels an Erdöl wurden in Deutschland mit Beginn des 20. Jahrhunderts bis in die Nachkriegszeit Straßen mit Straßenteer als Straßenbaubindemittel errichtet – sofern es sich nicht um Betonstraßen mit Zement als Bindemittel handelte. Die in den 1930er-Jahren gebauten Reichsautobahnen bestanden jedoch weitgehend aus Beton.

10.9.2 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 %. Letztere setzten sich aus 17 bis 30 % Anthracenöl, neben geringeren Anteilen Leichtöl (bis 1 %), Mittelöl (bis zu 15 %) und Schweröl (bis zu 9 %) zusammen [140].

Nach dem Einbau des Straßenteers verdunsten die leichter siedenden Teeröle. Dieser Prozess verläuft über einen

längeren Zeitraum und ist aus Sicht des Arbeitsschutzes nicht relevant. Das zurückbleibende Weichpech, das noch höher siedende Teeröle enthält, übernimmt die Funktion als eigentliches Gesteinsbindemittel. Die Verdunstung der leichter siedenden Teeröle, die mit einer starken Viskositätszunahme verbunden ist, wird als Abbinden des Teers bezeichnet. Unerwünscht war dagegen eine weitere Alterung des Teers, verursacht durch langsames Verdunsten des unter 350 °C siedenden Anthracenöls. Mit einer Erhöhung des Anteils an über 350 °C siedendem Anthracenöl hat man alterungsbeständige Straßenteere, sogenannte Wetterteere (WT-Teere), gewonnen. Sie zeigen Anthracenölgehalte bis knapp 30 %.

Zusammensetzung der Bitumenteere

Durch Zusatz von Bitumen haben sich die Materialeigenschaften der Straßenteere weiter verbessern lassen, z. B. die Erhöhung der Abbindegeschwindigkeit. Diese sogenannten BT-Teere (Bitumenteere) 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 sogenannte Verschnittteere (VT-Teere) mit guter Haftfestigkeit, hoher Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse, Unempfindlichkeit gegen Temperaturschwankungen und 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 sogenannten 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 [178].

Haftvermittler

Technologisch verwandt mit den Kaltteeren sind die Haftvermittler. In Analogie zu den Kaltteeren handelt es sich bei ihnen entweder um Bindemittelemulsionen 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.

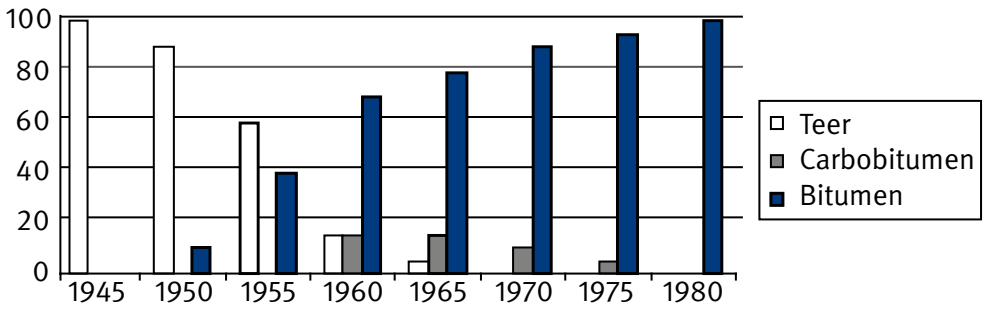
In der DDR gab es ab 1970 Haftvermittler für den Straßenbau ausschließlich auf der Basis von Bitumen (Bitumen B 80 oder B 200). Es handelte sich um eine Emulsion von Bitumen mit Wasser. Weder Teer noch Lösungsmittel waren enthalten. Die Haftvermittler dienten als Kleber zwischen alter, befahrener Schwarzdecke und dem Einbau der neuen Deckschicht und wurden mittels eines sogenannten Gutrunators aufgetragen, einem Spezialfahrzeug aus einem Behälter für die Bitumenemulsion mit Querbalken und Düsen sowie Flüssiggasbehälter. Dieser musste von einem Lkw gezogen werden. Die Bitumenemulsion wurde vor dem Einbau auf ca. 60 °C erhitzt. Der Haftvermittler wurde mit Waggons 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 26**). 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 [140]. 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 [179].

Der Einsatz von „reinem“ Straßenteerpech als Bindemittel endete praktisch gegen Ende der 1960er-Jahre, der Einsatz von Carbobitumen dauerte zu dieser Zeit noch an [180]. Im Jahr 1974 hatte der Absatz von Straßenteer mit ca. 50 000 t die Tiefststände aus den Jahren 1926 und 1946 erreicht. 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.

Abbildung 26:
Prozentuale Anteile der Straßenbau-Bindemittel im zeitlichen Verlauf



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.

Mit Inkrafttreten der TRgA 551 „Pyrolyseprodukte aus organischem Material“ im September 1984 wurde die Verwendung von Steinkohlenteerpech, Braunkohlenteerpech, Carbobitumen oder sonstigen Substanzen mit einem Benzo[a]pyren-Gehalt von über 50 mg/kg als Bindemittel im Straßenbau sowie der Einsatz von PAK-haltigen Fugenvergussmassen, z. B. im Flughafen- und Straßenbau, untersagt. Vom Verbot ausgenommen hat man die Ausbesserung bestehender treibstoffbeständiger Fugenvergussmassen sowie den Ausbau und die Wiederverwendung von Straßenbelägen unter Beachtung und Anwendung spezieller technischer Maßnahmen. Zu diesem Zeitpunkt wurden in den alten Bundesländern nur noch geringe Mengen Carbobitumen im Straßenbau verwendet.

Mit der Neufassung der „Zusätzlichen Technischen Vertragsbedingungen und Richtlinien für den Bau von Fahrbahndecken aus Asphalt“ (ZTVbit-StB 84, Ausgabe 1990) weist der Bundesminister für Verkehr die Straßenbauverwaltungen der Länder nochmals an, auf den Einsatz pechhaltiger Bindemittel zu verzichten.

Die Klärung der Frage, ob eine beschäftigte Person 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 [180]. 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, z. B. als Walzenfahrer, Spritzer (Aufsprühen des Haftvermittlers), Kesselmann (nur bei Makadam-Bauweise), Einbauer, Schaufelmann, Fertigerfahrer etc. [135]. Beim Aufsprühen von Haftvermittlern können die Sprühnebel inhalativ aufgenommen werden und auf die Haut gelangen. Der zeitliche Umfang dieser sogenannten Vorspritzarbeiten ist jedoch gering.

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 Einwirkung durch aromatische Amine bei der Verarbeitung von Gussasphalt liegt nicht vor und hat auch in der Vergangenheit nicht vorgelegen.

Straßenbau in der BRD

Der Einsatz von Teer als Bindemittel im Mischgut wurde regional sehr unterschiedlich gehandhabt. Darüber

hinaus war der Materialeinsatz auch vom Anwendungsbereich abhängig. So wurde beim Autobahnbau bereits in den 1950er-Jahren Mischgut auf Bitumenbasis verarbeitet. Für Landschafts- und Wirtschaftswege sowie im Deichbau wurde dagegen noch in den 1980er-Jahren teerhaltiges Mischgut genutzt, da Teer im Vergleich zu Bitumen resistenter gegen Pflanzenwuchs ist. Es ist somit grundsätzlich möglich, dass bis Ende der 1960er-Jahre reine Teerdecken und bis Mitte der 1970er-Jahre bzw. in ländlichen Bereichen auch bis 1984 noch Teer-Bitumen-Decken hergestellt wurden. Pauschale Aussagen sind jedoch nicht möglich. Der Teerexpositionszeitraum muss deshalb möglichst konkret ermittelt werden.

Sind durch Aussagen der versicherten Person, der Angehörigen oder Arbeitskollegen bzw. durch Ermittlungen im Beschäftigungsbetrieb keine Informationen über das verwendete Bindemittel zu erhalten, ist es in vielen Fällen hilfreich, aus den Ausschreibungen der für die Region zuständigen Bauämter die Art des Bindemittels zu ermitteln. Generelle Angaben über das Ausmaß der Verwendung teerhaltiger Bindemittel sind nicht möglich, da große regionale Unterschiede bestanden.

Asphalt enthält nur Bitumen als Bindemittel und keine kohlestämmigen Anteile. Bituminöse Materialien können dagegen sehr wohl Teeranteile besitzen.

Straßenbau in der ehemaligen DDR

Für den Straßenbau wurden in der ehemaligen DDR keine reinen Produkte aus der Veredlung von Braunkohle verwendet. Zu dieser Thematik lautet ein Zitat aus dem Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteer-Industrie [181]:

„Es ist immer wieder versucht worden, aus Braunkohleteerpech, vor allem den Spaltpechen (Rositz), erhalten durch gelinde Druckbehandlung und Abscheidung in besonderen Spritzblasen, ein brauchbares, festhaftendes Straßenbaubindemittel herzustellen. Es scheint jedoch nach vielfachen Versuchen nunmehr festzustehen, daß Braunkohlenteerpech allein, d. h. ohne Mitverarbeitung eines erheblichen Anteils an Erdölbitumen oder Steinkohlenteerpech, diesen Anforderungen nicht genügt; für die Spaltpeche fehlen immer noch geeignete Weichmacher. Die offenkundigen Nachteile sind bisher:

- *Der Paraffingehalt des Braunkohlenteerpeches macht dasselbe im Sommer weich, im Winter spröde und rissig; Erdölbitumen und Steinkohlenteerpeche verhalten sich demgegenüber besser.*
- *Die Lichtempfindlichkeit bewirkt eine allmähliche Abnahme der Bindekraft unter Erhöhung des Gehaltes an Benzolunlöslichem und Versprödung (Sol-Gel- Umwandlung).*
- *Infolge der merklichen Wasserlöslichkeit auch höherer Braunkohlenteerphenole tritt teilweise Auslaugung und Aufrauhung der Oberfläche ein, Wasser durchzieht das kapillare Gefüge und zersprengt bei Frost die Oberfläche.“*

TGL-Vorschriften für den Straßenbau der ehemaligen DDR gab es bereits 1956 mit der TGL 2835-56 „Straßenbaubitumen“ und der TGL 2838-56 „Straßenteere“. Mit der TGL 2838-01 „Straßenteere“ [182], der TGL 2835 „Straßenbaubitumen“ [183] und der TGL 2836/01 „Verschnittbitumen“ [184] – alle von 1966 – waren als Straßenbaubindemittel Steinkohlenteerpech, Bitumen und Verschnittbitumen zugelassen. Die TGL 2836/01 verweist dabei auf Verschnittmittel nach TGL 21609 „Steinkohlenteeröle“ [185].

Die TGL 2836 „Verschnittbitumen“ [186], die ab 1981 gültig war, gibt die zwei verschiedenen Verschnittmittel VM-S und VM-M an und verweist auf TGL 21199 „Verschnittmittel“ von 1970 [187] bzw. 1975 [188], wonach Verschnittmittel keine Steinkohlenteeröle, sondern Erdöldestillate sind. Der Buchstabe S steht für schnellabbindend (nicht für Steinkohle, wie man etwa vermuten könnte) und der Buchstabe M für mittelschnellabbindend. In der ehemaligen DDR wurde der Begriff „Verschnittbitumen“ demnach nicht nur für teerhaltige Verschnitte verwendet. Die TGL 2835 „Straßenbaubitumen“ [189] war seit 1978 gültig und hat die Ausgabe vom Januar 1966 ersetzt. Die TGL 2836 „Verschnittbitumen“ [190] hat ebenfalls die Ausgabe von 1966 abgelöst und galt verbindlich ab 1981. **Tabelle 23** gibt eine Übersicht zu den jeweils gültigen TGL-Standards in der ehemaligen DDR.

Nach den TGL-Vorschriften waren im DDR-Straßenbau folgende Materialien zugelassen:

- Bindemittel bis 1965: Steinkohlenteer und Bitumen (Braunkohlenteer in den 1950er-Jahren nur in Kombination mit Bitumen, Steinkohlenteerpech oder Steinkohlenteerölen),
- Bindemittel 1966 bis 1969: Steinkohlenteer, Bitumen und Bitumen mit Steinkohlenteeröl verschnitten,
- Bindemittel 1970 bis 1980: Steinkohlenteer und Bitumen oder Bitumen mit Erdöldestillaten verschnitten,
- Bindemittel ab 1981: Bitumen oder Bitumen mit Erdöldestillaten verschnitten. Von diesem Zeitpunkt an waren Straßenbaubindemittel frei von Material aus der Steinkohleverarbeitung.

Tabelle 23:
Chronologische Zusammenfassung der TGL-Standards „Straßenbau“ in der ehemaligen DDR

Expositionszeitraum	TGL	Material
Bis 1965	2838-56	Steinkohlenteer
	2835-56	Bitumen
Ab 1966 bis 1969	2838-01 21609	Steinkohlenteer
	2836-01	Carbobitumen
	2835	Bitumen
Ab 1970 bis 1980	21199-70	Steinkohlenteer
	2836	Bitumen mit Erdöldestillaten
	2835	Bitumen
Ab 1981	2836	Bitumen

10.9.3 Einwirkung BK-relevanter[13] aromatischer Amine im Straßenbau

Die Tätigkeit im Straßenbau war zwangsläufig mit Hautkontakt zu den Straßenbaumaterialien verbunden. Bei der Verarbeitung teerhaltiger Straßenbaumaterialien lag dementsprechend Hautkontakt mit Teermaterial und dessen Inhaltsstoffen vor.

Messungen von aromatischen Aminen in der Luft am Arbeitsplatz von Beschäftigten im Straßenbau liegen nicht vor. Im Hinblick auf die Heißverarbeitung und eine mögliche inhalative Einwirkung wird auf den Abschnitt 10.1 verwiesen.

10.9.4 Einwirkung weiterer, nicht BK-relevanter aromatischer Amine im Straßenbau

Im Hinblick auf weitere, jedoch nicht BK-relevante aromatische Amine wird auf Abschnitt 9.1.4 verwiesen.

10.9.5 Keine Einwirkung von aromatischen Aminen im Straßenbau

Beim Abfräsen von alten Teerdecken konnte keine Einwirkung von aromatischen Aminen nachgewiesen werden (siehe Abschnitt 10.13).

10.10 Inertol

10.10.1 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. Es 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 hat.

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. 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.

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.

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

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.

Die Entwicklung des Produkts Inertol geht auf den Chemiker Dr. Roth zurück, der bereits vor 1900 mit diesem

13 Verweis auf die aufgeführten Stoffe gemäß der Stellungnahme des ÄSVB bzw. BMAS vom 12.09.2016

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 Einkomponenten-Produkte, selten Zweikomponenten-Produkte. 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 und Inertol Kunststoff. Beispiele für Untertypen/Sorten sind Inertol I dick U, Inertol 49 rotbraun und Inertol 49 W dick.

Im BK-Verfahren lässt sich die genaue Bezeichnung des verarbeiteten Inertols häufig nicht mehr ermitteln. In solchen Fällen kann anhand des Anwendungsgebiets auf die Art des Inertols geschlossen werden.

10.10.2 Einwirkung BK-relevanter[14] aromatischer Amine durch 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.

Einkomponenten-Inertol auf Teerbasis wurde 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.

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.

10.10.3 Keine Einwirkung aromatischer Amine durch Inertol auf Bitumenbasis

Der Hersteller von Inertol-Produkten hat in seinen Technischen Merkblättern 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 „Silo Inertol“ (Produkt auf Bitumenbasis) 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.

10.11 Fliesenleger-Handwerk

Das Fliesenleger-Handwerk umfasst insbesondere folgende Tätigkeiten:

- Einrichten der Baustelle, Ausmessen von Verlegeflächen,
- Zubereiten von Mörtel,
- Verarbeitung von Dünnbettmörtel, Kleber und Kitt,
- Verarbeiten von Dickbettmörtel,
- Herstellen von Putz- und Estrichuntergründen,

14 Verweis auf die aufgeführten Stoffe gemäß der Stellungnahme des ÄSVB bzw. BMAS vom 12.09.2016

- Ausführung von Feuchtigkeitsschutz,
- Ausführen von Säureschutz,
- Verlegen von Fliesen, Platten und Mosaik an Böden und Wänden,
- Zuschneiden der Stein- und Betonplatten mit Steinsägen, Trennschleifern etc.,
- Einmauern von Einbauteilen,
- Verarbeiten von Dämm- und Wärmestoffen,
- Ausfugen der Beläge und Verfüllen von Dehnungs- und Trennfugen,
- Auf- und Abbauen von Arbeitsgerüsten,
- Be- und Entladung von Fahrzeugen und manuelle Transportarbeiten.

10.11.1 Einwirkung BK-relevanter[15] aromatischer Amine im Fliesenleger-Handwerk

Es sind aktuell keine Tätigkeiten im Fliesenleger-Handwerk bekannt, bei denen eine Einwirkung BK-relevanter aromatischer Amine gegeben sein könnte.

10.11.2 Einwirkung nicht BK-relevanter aromatischer Amine im Fliesenleger-Handwerk

Fliesen und Bodenplatten für Bereiche, in denen Umgang mit aggressiven Flüssigkeiten besteht, werden mit säurefesten Reaktionsharzklebstoffen verlegt und die Zwischenräume mit säurefesten Fugenmaterialien ausgefüllt. Unter den säurefesten Fugenmassen und Klebstoffen befinden sich auch Epoxidharzsysteme, deren Härter aromatische Amine (4,4′-Diaminodiphenylmethan, Kategorie 1B und N,N-Dimethylanilin, Krebsverdächtig K2) enthalten.

10.12 Säureschutzbau, Betonsanierung und Beschichtungsarbeiten

10.12.1 Einwirkung BK-relevanter[15] aromatischer Amine

Es sind aktuell keine Tätigkeiten in den Bereichen Säureschutzbau, Betonsanierung und Beschichtungsarbeiten bekannt, bei denen eine Einwirkung BK-relevanter aromatischer Amine gegeben sein könnte.

10.12.2 Einwirkung nicht BK-relevanter aromatischer Amine

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.

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 % [191].

Derzeit werden Epoxidharzsysteme auf der Basis von 4,4′-Diaminodiphenylmethan als Härter lediglich in kleinem Umfang für Reparaturarbeiten im Säureschutzbau eingesetzt (siehe Abschnitt 18.1). 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 % [191].

N,N-Dimethyl-p-toluidin und N,N-Bis(2-hydroxypropyl) p-toluidin können in Methylmethacrylatharzen als Härter fungieren. Diethyltoluylendiamin oder Methyl-bis(methylthio)phenylen-1,3-diamin können als Aminkomponente in Polyharnstoff-Polyurethan-Kombinationen vorkommen. N,N-Dimethylanilin ist als krebsverdächtiger 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 krebsverdächtig eingestuft.

15 Verweis auf die aufgeführten Stoffe gemäß der Stellungnahme des ÄSVB bzw. BMAS vom 12.09.2016

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.

Betonsanierung und Beschichtungsarbeiten

Epoxidharze, die als Aminhärter 4,4′-Diaminodiphenylmethan enthalten, werden auch in der Betonsanierung oder für Beschichtungen benutzt (siehe Abschnitt 18.1). 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 Einwirkung durch die eingesetzten Materialien. Weitere Informationen zu Produkten mit 4,4′-Diaminodiphenylmethan als Härter finden sich im Abschnitt 10.2 und 18.1.

10.13 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 wurden, 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 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 Einwirkung durch 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 keiner der Harnproben nachgewiesen werden. Dagegen fanden sich hohe Gehalte an Hydroxymetaboliten polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe.

11 Schreiner- und Tischlerhandwerk

11.1 Einleitung

Ein direkter Umgang mit als krebserzeugend eingestuften aromatischen Aminen lag bei branchenüblichen Schreiner-/Tischlertätigkeiten wie Arbeiten in der Fenster- und Türenfertigung, Möbelfertigung oder im Treppenbau nicht vor.

Eine Einwirkung durch krebserzeugende aromatische Amine 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 (siehe Abschnitt 11.2).

Eine weitere Einwirkungsmöglichkeit bestand bei der Verarbeitung von Holzschutzmitteln auf Teerölbasis für den Außenbereich. Steinkohlenteeröl (Carbolineum) oder Imprägnieröl (aufbereitetes Steinkohlenteeröl, z. B. für die Bundesbahn oder die Post) enthielten die humankanzerogenen aromatischen Amine 2-Naphthylamin sowie in geringen Mengen 4-Aminobiphenyl und o-Toluidin. Ausführliche Informationen dazu sind Abschnitt 10.5 zu entnehmen.

Nachfolgend wird ausschließlich die Verarbeitung von Holzbeizen näher betrachtet.

11.2 Holzbeizen – Inhaltsstoffe, Rezepturen, Verarbeitung

11.2.1 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 [192]. Beim Beizen bleibt die Holzstruktur weiterhin sichtbar. Holzbeizen lassen sich z. B. in die folgenden Gruppen einteilen [193 bis 198]:

- 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 aufgebrachten Metallsalzlösungen. Metallsalzbeizen ergeben ein positives Beizbild, d. h. 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. Zu bioverfügbaren Azofarbstoffen in lösemittelhaltigen Fertigbeizen liegen derzeit keine Erkenntnisse vor

11.2.2 Farbstoffe in wässrigen Holzbeizen

Seit 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. Sie kamen teilweise als Metallkomplexfarbstoffe, einzeln oder kombiniert, in Beizen zum Einsatz.

Bereits um 1900 werden für die Holzbeizung über 100 synthetische Farbstoffe benannt. Zahlreiche Quellen

berichten über Beizenrezepturen und die jeweils enthaltenen Farbstoffe [199 bis 206].

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 (z. B. 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 oft erst durch Angabe der CAS- oder Colour-Index-Nummer möglich.

Eine mögliche Quelle für aromatische Amine stellt die reduktive Spaltung entsprechend aufgebauter Azofarbstoffe dar. In den oben genannten 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. Krebserzeugende 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.

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, 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 Mengenbilanzierung z. B. prozentualer Anteil von Beizen mit Azofarbstoffen am Gesamtmarkt ist nicht möglich.

In einem 2006/2007 durchgeführten Forschungsprojekt wurden Originalpulverbeizen verschiedener Hersteller analysiert [207], die von Schreinern/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 27**) etc. ist im Regelfall ein Herstellungsdatum in den 1950er-/1960er-Jahren anzunehmen.

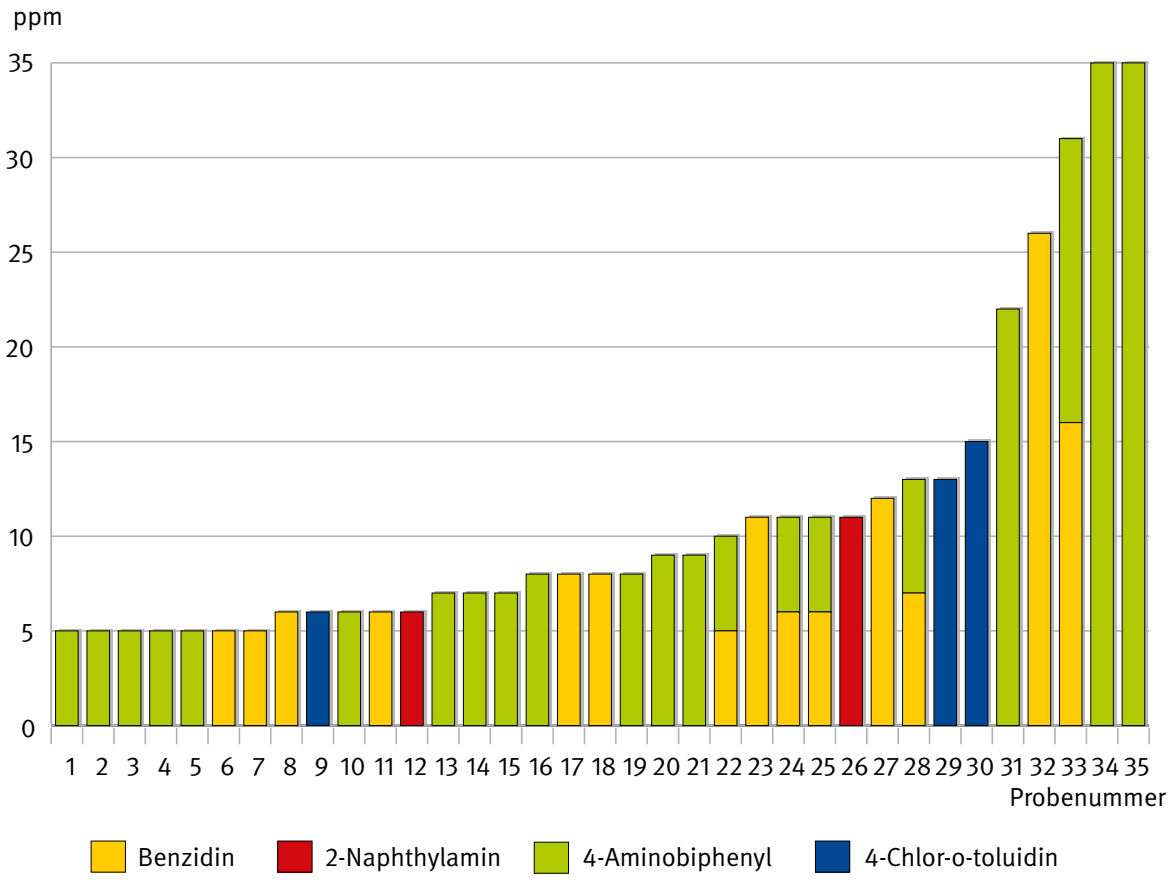
Abbildung 27:
Originalverpackungen historischer Holzbeizen. Fotos: Holz-BG (heute BGHM)



Zusammenfassend zeigte die Studie folgende Ergebnisse:

- 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 Beizen aus den Rezepturdaten weisen eine sehr hohe Bandbreite zwischen einigen Prozent und ca. zwei Drittel der Gesamtrezeptur 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 nach reduktiver Spaltung bei rund der Hälfte der untersuchten Proben keine K1A- oder K1B-eingestuften aromatischen Amine nachweisbar.
- In 35 von insgesamt 161 Proben (22 %) wurden die K1A-eingestuften Amine 4-Aminobiphenyl, Benzidin, 4-Chlor-o-toluidin und 2-Naphthylamin nachgewiesen, allerdings in sehr niedrigen Konzentrationen bis maximal 35 ppm (**Abbildung 28**).
- Bei rund einem Drittel der Proben wurden als K1A eingestufte Amine und/oder das als K1B eingestufte o-Toluidin mit Gehalten bis 35 ppm bzw. bei o-Toluidin bis 200 ppm gefunden, was auf Verunreinigungen mit diesen Aminen schließen lässt. Lediglich in einem Beizpulver wurde nach der Spaltung ein o-Toluidin-Gehalt im fünfstelligen ppm-Bereich ermittelt. 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.

Abbildung 28:
K1A-Amine und deren Konzentrationen für alle Proben mit Aminkonzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze [207]



11.2.3 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 Einzelgebinden mit Mengen zwischen ca. 50 g und mehreren Kilogramm oder in Portionstütchen 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^2.

Nacharbeiten:

- Gebeizte Oberflächen müssen wegen der meist relativ geringen Eindringtiefe sehr vorsichtig weiterbehandelt werden, um gleichmäßige Oberflächen zu gewährleisten.
- „Nachschleifen“ (Glätten) der gebeizten Oberfläche,
- z. B. mit speziellen Beizbürsten (Bürste mit eingearbeiteten Lederlamellen),
- weitere Oberflächenbehandlung (z. B. Überlackieren, Wachsen).

11.3 Holzbeizen – Einwirkungsbeschreibung

Im Rahmen der Ermittlungen muss geklärt werden, ob tatsächlich Tätigkeiten mit wässrigen Farbbeizen durchgeführt wurden. Davon abzugrenzen sind Arbeiten mit farblosen chemischen Beizen, lösemittelhaltigen Fertigbeizen, Lasuren (siehe Abschnitt 10.4) oder Abbeizmitteln.

11.3.1 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.

Aufgrund der Vielzahl der früher in Beizen verwendeten farbgebenden Stoffe sind Angaben zum Anteil azofarbstoffhaltiger Produkte meist nicht möglich. Nur ein Teil der eingesetzten Azofarbstoffe kann bei reduktiver Spaltung als krebserzeugend eingestufte aromatische Amine freisetzen. Insofern sind Zeitanteile für Tätigkeiten mit Holzbeizen, die zu einer Einwirkung humankanzerogener aromatischer Amine im Sinne der BK-Nr. 1301 führten, in der Regel nicht ermittelbar.

11.3.2 Zeitraum der Arbeiten

Auf der Basis der oben genannten Rezepturdaten und der Ausführungen im Abschnitt 3.6 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 als K1A- und/oder K1B eingestufte Amine freisetzen können. Bei der Untersuchung historischer Holzbeizen [207] (siehe Abschnitt 11.2.2) waren bei rund einem Drittel der Beizpulver als K1A 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 oben genannten Werte wurden in den Pulverbeizen ermittelt, für die Gebrauchslösung werden diese um mindestens den Faktor 20 verdünnt.

Die Wahrscheinlichkeit einer Einwirkung hängt unter anderem von der Häufigkeit der Durchführung und den eingesetzten Produkten ab. Falls im konkreten Fall keine genaueren Informationen mehr zu den früher verwendeten Holzbeizen ermittelbar sind, kann aufgrund von Erfahrungswerten aus der Holzbranche für den Zeitraum bis 1971 (DDR bis 1976) folgende Bewertung vorgenommen werden:

Bei der regelmäßigen Verarbeitung von Pulverbeizen, vor allem bei häufig wechselnden Produkten mit verschiedenen Farbtönen (insbesondere bunten oder stark färbenden Beizen) ist davon auszugehen, dass u. a. auch Tätigkeiten mit azofarbstoffhaltigen Produkten durchgeführt wurden, von denen teilweise eine Abspaltung krebserzeugender aromatischer Amine im Sinne der BK-Nr. 1301 erfolgen konnte. Bei gebrauchsfertigen Lösungen der Pulverbeizen sind Einwirkungen lediglich in der Größenordnung bis 1,75 ppm bei den K1A-Aminen bzw. bis 10 ppm (= 0,001 %) bei o-Toluidin zu erwarten.

Tätigkeiten mit Produkten mit einem hohen Gehalt an entsprechenden Azofarbstoffen sind wenig wahrscheinlich und ohne konkreten Nachweis daher nicht zu unterstellen.

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

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

Azofarbstoffe auf der Basis als K1B eingestufter 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 K1B-eingestufte Amine einschließlich o-Toluidin abspalten konnten (siehe Abschnitt 7.2.7). Bei Tätigkeiten ab 1972 (DDR ab 1977) darf jedoch nicht generell davon ausgegangen werden, dass beim Einsatz von Holzbeizen Kontakt zu Azofarbstoffen, die o-Toluidin abspalten können, bestanden hat (siehe Abschnitt 10.4.5)

11.3.3 Art der Einwirkung

Beim Umgang mit Pulverbeizen sind eine inhalative und eine dermale Einwirkung denkbar. Eine inhalative Einwirkung kann beim Ansetzen der Beizlösung aus der Pulverbeize 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 äußerst geringen inhalativen Einwirkung bei diesem Vorgang auszugehen. Bei den unter Abschnitt 11.2.3 beschriebenen Nacharbeiten sind aufgrund der Eigenschaften der gebeizten Oberflächen Schleifarbeiten bzw. vergleichbare Arbeiten mit hoher Staubentwicklung nicht erforderlich bzw. möglich. Bei Nacharbeiten ist daher nicht von einer relevanten inhalativen Einwirkung auszugehen.

Bei der eher unüblichen Verarbeitung wässriger Beizen im Spritzauftrag erfolgte eine inhalative Einwirkung gegenüber Aerosolen, sofern keine geeigneten Schutzmaßnahmen getroffen wurden.

Bei der Aufarbeitung von behandelten Möbeln, beispielsweise bei Restaurationsarbeiten, ist beim Abschleifen von Möbelteilen eine Einwirkung 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 krebserzeugende aromatische Amine im Sinne der BK-Nr. 1301 abspalten können, wenig wahrscheinlich. Eine BK-relevante Einwirkung ist bei diesen Tätigkeiten in der Regel nicht anzunehmen.

Eine dermale Einwirkung 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 in den 1950er-Jahren Hinweise zur Benutzung von Persönlicher Schutzausrüstung (PSA) bei Beizarbeiten (z. B. „Zweckmäßig legt man beim Beizen Gummihandschuhe an, die ein Beschmutzen der Hände unmöglich machen“ [208]; „Bei Beizarbeiten Gummihandschuhe tragen.“ [209]). 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.

12 Metallindustrie

12.1 Gießereien

In Gießereien kann es bei der Verwendung von polyurethangebundenen Sandkernen (PUR-Cold-Box-Verfahren, PUR = Polyurethan) durch pyrolytische Zersetzung des Kernbindemittels zur Freisetzung von aromatischen Aminen kommen. Von den humankanzerogenen aromatischen Aminen im Sinne der BK-Nr. 1301 ist lediglich o-Toluidin zu erwarten. Bei der Anwendung anderer Verfahren kommt es nicht zur Freisetzung aromatischer Amine.

Definitionen

- Kerne:
  Zur Erzeugung definierter Hohlräume in Gussstücken werden Sandkerne hergestellt und in die Gießform eingelegt.
- Cold-Box-Verfahren:
  Kernherstellung unter Verwendung von meist organischen Bindemitteln, die unmittelbar in den kalten Kernkästen gehärtet werden. Nicht bei jedem Cold-Box-Verfahren handelt es sich um das hier relevante PUR-Coldbox-Verfahren [210].
- PUR-Cold-Box-Verfahren:
  Herstellung von polyurethangebundenen Sandkernen, indem der Kernsand zusammen mit einer PUR-Reaktivmasse (Härterkomponente in der Regel prepolymerisiertes Diphenylmethandiisocyanat) in einer Kernschießmaschine zusammengeführt und in Kernkästen zu Formlingen verdichtet wird. Die Aushärtung erfolgt bei Raumtemperatur, indem ein Aminkatalysator (aliphatisches Amin) 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 [211].
- In der DDR wurde das GISAG-Cold-Box-Verfahren entwickelt (GISANOL-Verfahren, Phenol-Formaldehyd-Harz, Härter Xylolsulfonsäure, keine Freisetzung aromatischer Amine) [212, 213], sodass das PUR-Cold-Box-Verfahren bis 1990 nicht in relevantem Umfang eingesetzt wurde [214]. Aus dem VEB Metallgusswerk Leipzig ist bekannt, dass 1985 lediglich in der Versuchsgießerei Tests mit PUR-Kernen durchgeführt wurden [213].
- 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

12.1.1 Verfahrensablauf

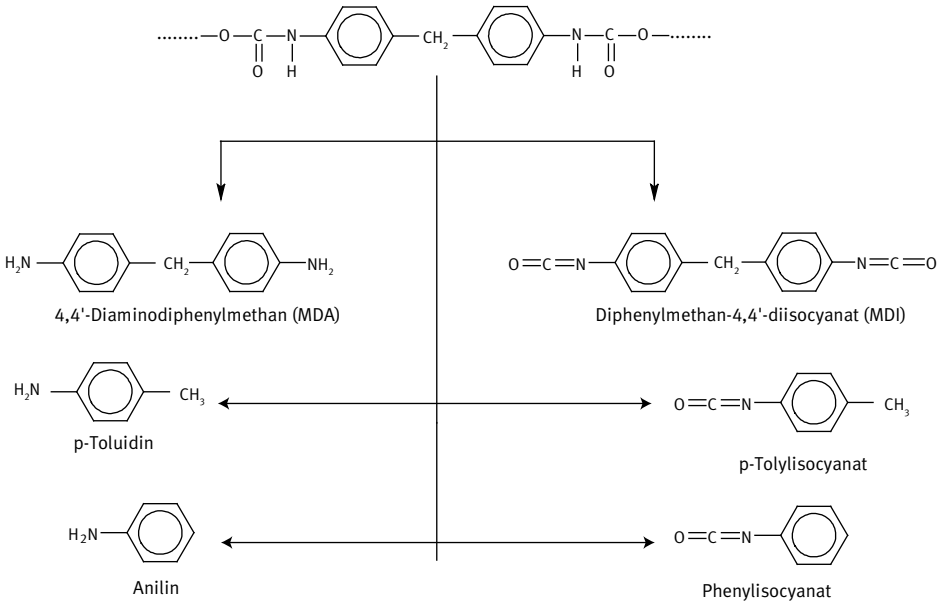
Beim Gießen wird das geschmolzene Metall (Eisen, Stahl, Aluminium etc.) in Formen aus Sand oder in metallische Dauerformen (Kokillen) gegossen. Um definierte Hohlräume in dem Gussstück zu erzeugen, werden Kerne in die Form eingelegt und fixiert. Diese Kerne bestehen in der Regel aus gebundenem Kernsand. 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.

Bei der Kernherstellung erfolgt die Begasung mit einem Amin-Luft-Gemisch. Dabei kommen als Katalysator aliphatische Amine (z. B. Triethylamin, Dimethylethylamin, Dimenthylisopropylamin) zum Einsatz, die keine Einwirkungen im Sinne der BK-Nr. 1301 darstellen. Aromatische Amine werden nicht freigesetzt.

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 [215]. Für die Auswahl der zu berücksichtigenden aromatischen Amine bei der Analyse der Proben wurde das denkbare Bildungsschema in **Abbildung 29** zugrunde gelegt [215].

Abbildung 29:
Denkbare pyrolytische Bildung von aromatischen Aminen und Isocyanaten aus MDI-basiertem Polyurethan. Aufgrund der eingesetzten Produkte ist die Bildung weiterer Isomere wie o-Toluidin möglich.



12.1.2 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 (K1B), Anilin, o-Toluidin (K1B) 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 humankanzerogenes aromatisches Amin im Sinne der BK-Nr. 1301.

Gefährdungen gegenüber den nachgewiesenen Stoffen bestehen insbesondere durch Inhalation der nach dem Abguss freiwerdenden Schwelgase (**Abbildung 30**). Von Relevanz sind daher nur die Arbeitsbereiche, in denen die Gussteile noch nicht vollständig ausgekühlt sind.

Abbildung 30:
Abkühlstation: Den Aluminiumgussstücken haften noch die glühend heißen PUR-Cold-Box-Kerne an; dadurch entstehen Schwelgase. Foto: Berufsgenossenschaft Holz und Metall



In **Tabelle 24** bis 26 werden ausschließlich Ergebnisse von personengetragenen Messungen aufgeführt, da nur diese für inhalative Einwirkungen 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 25) angegeben werden.

Zum Nachweis, dass die entsprechend Abbildung 29 prognostizierten Zersetzungsprodukte entstehen, wurden auch Emissionsmessungen in Hauptabluftströmen vorgenommen. Die dabei gemessenen Werte von 0,3 bis 2,6 mg/m³ 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/m³.

Für den Zeitraum 2018 bis 2023 liegen für einzelne Arbeitsbereiche Messergebnisse vor, mit einer Ausnahme alle unterhalb der Bestimmungsgrenze. Beim Abgießen in einer Eisengießerei wurde eine o-Toluidin-Konzentration von 0,007 mg/m³ ermittelt.

Tabelle 24:
Messergebnisse krebserzeugender aromatischer Amine (K1B) in Eisengießereien (Sandguss)

Arbeitsbereich	Anzahl Messwerte (Anzahl Betriebe)	Anzahl Werte <Bestimmungsgrenze [1)]	Datenzeitraum	4,4′-Diaminodiphenylmethan in mg/m³	o-Toluidin in mg/m³
Gießen	5 (4) 22 (14)	5/4 21/20	2003 bis 2008 2014 bis 2017	< 0,013 max. 0,071	max. 0,006 max. 0,05
Auspacken, Ausschlagen	3 (2) 13 (12)	3/3 13/12	2005 bis 2008 2014 bis 2017	< 0,006 < 0,003	< 0,006 max. 0,004
Transport	1 (1) 8 (6)	1/0 8/7	2003 2014 bis 2017	< 0,005 < 0,003	0,117 [2)] max. 0,005

1) erster Wert für 4,4′-Diaminodiphenylmethan / zweiter Wert für o-Toluidin
2) 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 25:
Messergebnisse krebserzeugender aromatischer Amine (K1B) in Aluminiumgießereien (Sandguss)

Arbeitsbereich	Anzahl Messwerte (Anzahl Betriebe)	Anzahl Werte <Bestimmungsgrenze [1)]	Datenzeitraum	4,4′-Diaminodiphenylmethan in mg/m³	o-Toluidin (90-%-Wert) in mg/m³
Gießen, Auspacken, Ausschlagen, Transport	14 (6)	14/6	2014 bis 2017	< 0,003	0,039

1) erster Wert für 4,4′-Diaminodiphenylmethan / zweiter Wert für o-Toluidin

Tabelle 26:
Messergebnisse krebserzeugender aromatischer Amine (K1B) in Aluminiumgießereien (Kokillenguss)

Arbeitsbereich	Anzahl Messwerte (Anzahl Betriebe)	Anzahl Werte <Bestimmungsgrenze[1)]	Datenzeitraum	4,4′-Diaminodiphenylmethan in mg/m³	o-Toluidin in mg/m³
Gießen	2 (1) 2 (2)	1/1 2/0	2002 bis 2003 2014 bis 2017	max. 0,008 < 0,003	max. 0,1 0,005 bis 0,006
Mischtätigkeit: Gießerei, Transport	1 (1)	1/0	2014 bis 2017	< 0,003	0,004

1) erster Wert für 4,4‘-Diaminodiphenylmethan / zweiter Wert für o-Toluidin

12.1.3 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.

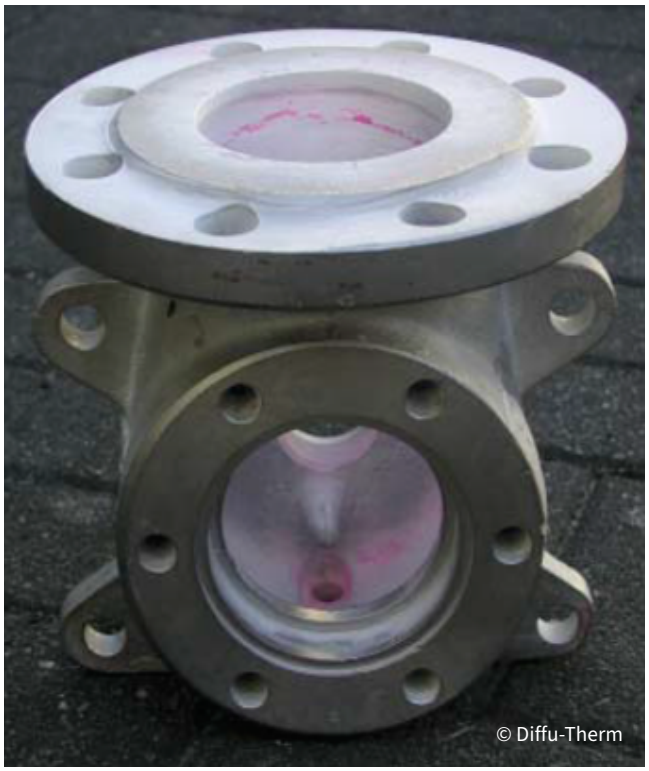
Die verwendeten Formentrennmittel bestehen oft aus natürlichen Paraffinen/Wachsen wie Bienenwachs oder Baumwachs auf der Basis von Nadelbaumharz. Gelegentlich werden diese Wachse wegen der dunklen Färbung auch als „Pechwachs“ bezeichnet, sie sind jedoch nicht mit „Teer-Pech“ aus Steinkohle zu verwechseln. 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 12.5).

12.1.4 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 (siehe Abschnitt 10.2. und 18.1).

Abbildung 31:
Gussteil nach Anwendung des Rot-Weiß-Verfahrens; Quelle: Helmut Klumpf Technische Chemie KG, Herten



12.2 Rissprüfungen im Farbeindringverfahren

12.2.1 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 31**).

12.2.2 Einwirkung von Azofarbstoffen

Beim Rot-Weiß-Verfahren („Met-L-Check-Verfahren“) wurden bis ca. 1995 vorwiegend intensiv rotfärbende Azofarbstoffe wie 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 7.4).

Von einzelnen Autoren wird aufgrund der Nomenklatur bzw. struktureller Ähnlichkeiten postuliert, dass solche Azofarbstoffe weiter zu 2-Naphthylamin (K1A) oder strukturell ähnlichen aromatischen Aminen verstoffwechselt werden könnten [216, 217]. Eine solche Aussage lässt sich nicht belegen (siehe Abschnitt 3.4). Azofarbstoffe, die krebserzeugende aromatische Amine der Kategorie 1A abspalten können, waren weder in der Vergangenheit noch aktuell in Rissprüfmitteln enthalten (siehe Abschnitt 7.4.1).

Nach Veröffentlichung der TRGS 614 „Verwendungsbeschränkungen für Azofarbstoffe, die in krebserzeugende aromatische Amine gespalten werden können“ [77] haben die Hersteller verstärkt auch azofarbstofffreie Rissprüfmittel wie Xanthenfarbstoffe (z. B. Solvent Red 49) oder Anthrachinonfarbstoffe angeboten. Seit 01.01. 1995 fällt in Deutschland die Verwendung von Rissprüfmitteln mit Azofarbstoffen, die krebserzeugende aromatische Amine abspalten können, unter die Verwendungsbeschränkungen der TRGS 614.

Sofern an die Rissprüfung besondere Anforderungen gestellt werden, z. B. Anzeige sehr feiner Risse oder Prüfung in speziellen Temperaturbereichen (hohe Plus- oder Minus-Temperaturen) und auf Kundenvorgabe, werden nach wie vor auch azofarbstoffhaltige Rissprüfmittel eingesetzt.

Bei aktuellen Internetrecherchen wurden auch vereinzelt Rissprüfmittel 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-Nr. 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 vorliegenden Informationen um ein Isomerengemisch, bei dem eine Verbindung (CAS-Nr. 92257-31-3) o-Toluidin abspalten kann. Zum Umgang mit Solvent Red 164 basierten Rissprüfmitteln wird auf Abschnitt 7.4.1 verwiesen.

Darüber hinaus fanden sich auch 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 die Verwendungsbeschränkungen der TRGS 614.

Gefährdungen bei der Anwendung azofarbstoffhaltiger Rissprüfmittel können bestehen durch Hautkontakt und durch Inhalation der beim Einsprühen freiwerdenden Aerosole der roten Farbkomponente (Tabelle 27). Die Dauer der inhalativen und/oder dermalen Einwirkung 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 27:
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

12.2.3 Bewertung der Einwirkung

Repräsentative Messergebnisse zu Luftkonzentrationen von Azofarbstoffen an Arbeitsplätzen mit Rissprüfungen sind nicht verfügbar. Aussagen darüber, welche Mengen an aromatischen Aminen nach dermaler oder inhalativer Einwirkung durch Azofarbstoffe aufgenommen oder im Körper durch reduktive Spaltung gebildet werden, sind nach derzeitigem wissenschaftlichem Kenntnisstand nicht möglich.

12.3 Schweißen und thermisches Schneiden

Das Schweißen beschichteter Teile ist aufgrund qualitativer Anforderungen an die Schweißnähte nicht üblich. Beschichtungen werden daher in der Regel vor dem Schweißen entfernt, sodass keine Expositionsdaten zum Überschweißen teerhaltiger Beschichtungen vorliegen. Bei Schweißarbeiten an Schienen, die auf mit Teeröl imprägnierten Schwellen verlegt waren, konnte in keinem Fall 2-Naphthylamin nachgewiesen werden [167, 168] (siehe Abschnitt 10.5).

Informationen zu Schweiß- und Brennarbeiten im Steinkohlenbergbau finden sich in Abschnitt 9.1.1.

Thermische Bearbeitung polyurethanbeschichteter Bleche

Bei der thermischen Bearbeitung (Schweißen, Brennen, Trennen etc.) von mit polyurethanbasierten Systemen beschichteten Blechen wurden bislang keine Einwirkungen durch aromatische Amine nachgewiesen. Unter Laborbedingungen wurden im IFA [218] 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.

12.4 Industrielackierung

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

Bis in die 1950er-Jahre konnten Farben und Lacke mit leuchtenden bunten Farben (blau, gelb, rot usw.) bioverfügbare Azofarbstoffe enthalten (siehe Abschnitt 10.4). 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. In der Lackindustrie spielen lediglich die nicht löslichen Azopigmente eine Rolle, zu denen auch die Azometallkomplex-Pigmente gehören.

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 unter anderem 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) verstoffwechselt werden. p-Toluidin ist jedoch kein krebserzeugendes aromatisches Amin im Sinne der BK-Nr. 1301.

Bei der thermischen Entschichtung von Metalloberflächen mit Beschichtungen, die Azofarbstoffe oder Azopigmente enthalten, werden keine aromatischen Amine freigesetzt (siehe Abschnitt 10.4.7).

12.4.1 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 unter Umständen (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 [219]

(siehe Kapitel 3). Azopigmente sind somit nicht bioverfügbar und spalten keine krebserzeugenden aromatischen Amine ab.

12.4.2 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 [220]. Gleichzeitig wurden 2K-PUR-Grundierfüller entwickelt, die den Auftrag von Korrosionsschutzfarbe überflüssig machen. In der Automobilserienlackierung werden seit 1985 (zuerst bei Mercedes-Benz) Polyurethanklarlacke 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 [220, 221].

Die theoretisch mögliche Hydrolyse von TDI führt zu den korrespondierenden Toluylendiaminen (Synonym: Diaminotoluole), jedoch in keinem Fall zu dem krebserzeugenden o-Toluidin (K1B, relevant im Sinne der BK-Nr. 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-Nr. 1301) umgesetzt werden. Allerdings konnten bei Hydrolyseversuchen mit 2,4-TDI und 4,4′-Methylendiphenyldiisocyanat (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 [222]. 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-Nr. 1301. Auch bei der thermischen Bearbeitung (Schweißen, Brennen, Trennen) von mit PUR-Systemen beschichteten Metalloberflächen ist nicht von einer Einwirkung durch krebserzeugende aromatische Amine auszugehen (siehe Abschnitt 12.3).

12.4.3 Teerbeschichtungen

Teer- oder Teerpechbeschichtungen bestehen aus in organischen Lösemitteln gelöstem Steinkohlenteerpech. Teer-Epoxidharze sind Gemische aus Steinkohlenteerpech und Epoxidharz. Diese teerhaltigen Beschichtungsstoffe sind nicht gleichzusetzen mit den sogenannten „Teerfarben“, die weder Teer bzw. Teerpech noch Teeröle enthalten (siehe Abschnitt 7.1).

Die Verarbeitung teerhaltiger Beschichtungsstoffe erfolgte vor allem im Stahlwasserbau (siehe Abschnitt 10.2) und teilweise bei der Verwendung von Inertol-Produkten (siehe Abschnitt 10.10).

Bei Unterbodenschutz handelt es sich nicht um Teerbeschichtungen. In der Regel wurden Produkte auf der Basis von Bitumen (kein Carbobitumen), Wachs oder Kunststoffen verwendet (siehe Abschnitt 12.6.4). Bitumen enthält keine krebserzeugenden aromatischen Amine (siehe Abschnitt 9.3).

12.4.4 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 Abschnitt 10.2, 10.12, 12.4.1 und 18.1). 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 Einwirkung durch krebserzeugende aromatische Amine.

12.5 Tätigkeiten mit Mineralölprodukten und synthetischen Schmierstoffen

Um Alterungsprozesse (chemische Veränderung durch Oxidation) zu verhindern oder zu verlangsamen, setzt man Mineralölprodukten – vor allem Schmierstoffen – Antioxidantien und Metalldesaktivatoren zu. Bei den Antioxidantien handelt es sich klassisch um sterisch gehinderte Phenole oder sekundäre aromatische Amine. Als Metalldesaktivatoren haben sich Chelatbildner wie N,N′-Disalicyliden-1,2-propylendiamin (α,α′-Propylendinitrilodi-o-kresol, nicht krebserzeugend) bewährt [223].

Zur Einfärbung von Mineralölprodukten eignen sich unter anderem lipophile Azofarbstoffe (siehe Abschnitt 7.4).

12.5.1 Kraftstoffe

Einfärbung von Dieselkraftstoffen

Dieselkraftstoff wurde/wird in einigen Ländern (beispielsweise in Finnland, Frankreich, Griechenland, den Niederlanden, Norwegen, Portugal und Spanien) aus unterschiedlichen Gründen farblich markiert (Schwefelgehalt, Steuerbegünstigungen etc.) [224]. In Deutschland hat man vom Einfärben der Dieselkraftstoffe Abstand genommen [114], 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 [225] und seit dem 1. April 2008 auch Seehafen-Dieselkraftstoff [112]. Zur Kennzeichnung kommen die gleichen Azofarbstoffe wie bei Heizöl zum Einsatz [113] (Solvent Red 19 ähnlich, siehe Abschnitt 7.4.2).

Auch Agrardiesel ist steuerlich begünstigt, war allerdings in Deutschland zu keiner Zeit eingefärbt (siehe Abschnitt 12.6.2).

Einfärbung von Ottokraftstoffen/Benzinen/Vergaserkraftstoff

Bis maximal 1982 wurden Ottokraftstoffe teilweise markentypisch eingefärbt. Benzin von ARAL war blau, Shell gelb, Esso rot und BP grün. Die Kraftstoffe von freien Tankstellen enthielten damals noch keinen Farbstoff [226].

Recherchen bei BASF haben ergeben, dass Ende der 1960er-/Anfang der 1970er-Jahre zur Einfärbung von Kraftstoffen die Azofarbstoffe Solvent Red 1 (Abspaltung o-Anisidin, K1B), Solvent Red 19 (Abspaltung von p-Aminoazobenzol, K1B) und Solvent Orange 61 (keine Abspaltung krebserzeugender aromatischer Amine) zum Einsatz kamen [227]. Dies deckt sich mit Herstellerangaben von Shell und ARAL.

ARAL verwendete in der Zeit von 1958 bis 1982 für seine Ottokraftstoffe einen speziell entwickelten flüssigen Blaufarbstoff. Dieser enthielt 43,8 % C.I. Solvent Blue 35 (Anthrachinonfarbstoff) und 2,0 % C.I. Solvent Red 19 (Disazofarbstoff, Abspaltung von 4-Aminoazobenzol) in einem Lösungsmittelgemisch [228]. 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 [114, 228], da ab dieser Zeit alle verbleiten Ottokraftstoffe rot eingefärbte Bleifluids enthielten (siehe nachfolgender Abschnitt).

Einer Auskunft der Fa. Shell zufolge werden Shell-Kraftstoffe seit 1978 nicht mehr markentypisch eingefärbt. Zuvor fand eine gelborange Farbe Verwendung, die ebenfalls Solvent Red 19 enthielt [229] (siehe Abschnitt 3.4 und 7.4.1).

Welcher Rotfarbstoff von den Firmen Esso oder Texaco verwendet wurde, ist nicht bekannt; laut BASF [227] wäre ebenfalls Solvent Red 19 oder Solvent Red 1 zu erwarten. Die grüne Farbe von BP wurde wahrscheinlich durch die Mischung von blauen Anthrachinon-Farbstoffen und gelben Azofarbstoffen (Solvent Yellow, teilweise Abspaltung von Anilin, krebsverdächtig) erzielt [109].

In der DDR waren die als Vergaserkraftstoff bezeichneten Ottokraftstoffe zur Unterscheidung der Kraftstoffqualitäten eingefärbt. Sie enthielten jedoch keine Azofarbstoffe, die krebserzeugende aromatische Amine abspalten konnten (siehe Abschnitt 12.6.3).

Antiklopfmittel in Ottokraftstoffen

Zur Verbesserung der Klopffestigkeit wurden Ottokraftstoffen seit Ende der 1930er-Jahre, verstärkt ab den 1950er-Jahren, bleihaltige Antiklopfmittel wie Bleitetramethyl (TML) und Bleitetraethyl (TEL; als Lösung unter dem Namen „Ethylfluid“) zugefügt [230, 231]. Nach dem Krieg wurde Bleitetraethyl in der BRD nicht hergestellt und musste aus den USA importiert werden. 1966 nahm die Fa. AK Chemie als erste Anti-Klopfmittel-Fabrik in der BRD die Produktion von Bleifluids auf [232]. Die Tatsache, dass die Kraftstoffe von freien Tankstellen damals nicht eingefärbt waren, belegt, dass die Bleifluids ursprünglich keinen Farbstoff enthielten [226]. Mit der Einführung bleifreien Benzins ab 1983 wurde eine Unterscheidung und damit eine einheitliche Einfärbung aller verbleiten Kraftstoffe notwendig.

Die Fa. AK Chemie, die zur Fa. Octel gehörte, blieb das einzige Unternehmen in der BRD, das Bleifluids produzierte. Laut Herstellerauskunft von 1989 wurden zur Kennzeichnung der in den verbleiten Kraftstoffen enthaltenen Bleifluids Sudan®Blau 672 (Solvent Blue 79, Anthrachinonfarbstoff), Automat Orange 2 bzw. Sudan®Orange 183 (Solvent Yellow 14, keine Abspaltung krebserzeugender aromatischer Amine) verwendet, in der BRD fast ausschließlich Sudan®Rot M 462 [233]. Dabei handelt es sich um ein flüssiges Gemisch aus zwei Solvent Red 19 ähnlichen Farbstoffen, die o-Toluidin abspalten können (siehe Abschnitt 7.4).

Die Bleifluids wurden in einer Konzentration von ca. 1 ml/l Kraftstoff zugegeben. Zur Kenntlichmachung der Bleialkyle enthielten sie 0,1 % Farbstoff [228, 234]. Das entspricht etwa einem Gehalt von 1 ppm (0,0001 %) Farbstoff im Kraftstoff.

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 verbleiter Ottokraftstoff seit dem Jahr 2000 nicht mehr als Kraftstoff verkauft werden [230, 231]. Der Anteil an bleihaltigen Ottokraftstoffen betrug in Deutschland 1986 noch ca. 90 %, Ende 1988 etwas mehr als 50 %, 1991 rund 20 % und 1995 nur noch 5 % [235, 236].

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 in Deutschland nicht hergestellt, aber importiert. Verschiedene Qualitätsstufen (Oktanzahl, Bleigehalt) sind durch unterschiedliche Farben gekennzeichnet [237, 238].

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 [238]. Diese Methylderivate sind Solvent Red 24 (Abspaltung von o-Toluidin, K1B) und Sudanrot B (Abspaltung von m-Toluidin, nicht krebserzeugend). Rote Farbstoffe sind im Flugbenzin mit niedrigeren Oktanzahlen (80 bis 91) enthalten. Heute kommt überwiegend das blau eingefärbte AvGas 100LL zum Einsatz [238, 239].

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

Alterungsschutzmittel in Kraftstoffen

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 Raffinieriestrőmen zugesetzt, um frühestmögliche Schutzwirkung zu gewährleisten.

Auch hier finden sowohl phenolische als auch aminische Antioxidantien Verwendung [240, 241]. Für Dieselkraftstoffe auf Mineralölbasis werden z. B. sterisch gehinderte Phenole empfohlen [242]. 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 [241]. Die Konzentration der Antioxidantien beträgt üblicherweise zwischen 0,001 und 0,01 Gew.-% [243].

Krebserzeugende aromatische Amine sind in Kraftstoffen nicht enthalten, was auch durch eine Herstellerauskunft von Shell bestätigt wurde [229].

12.5.2 Schmierstoffe, Öle

Zu den Schmierstoffen (auch Schmiermittel) gehören neben den flüssigen Schmierstoffen (Schmieröle, Kühlschmierstoffe), auch die Schmierfette. Weiterführende Informationen zu Schmierfetten finden sich in Abschnitt 12.5.3. Festschmierstoffe (z. B. Graphit oder Weichmetalle) sind für die BK-Nr. 1301 nicht relevant.

Einfärbung von Schmierstoffen und Ölen

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 in den Abschnitten 12.5.1 und 7.4.1 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).

Farbstoffe kommen bei Schmierölen in erster Linie bei Automatikgetriebeölen (ATF-Ölen) 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 [244], die keine krebserzeugenden aromatischen Amine abspalten. Laut Angaben der Fa. Ford enthielten deren 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) [245]. Informationen, in welchem Zeitraum diese Farbstoffe zum Einsatz kamen, liegen nicht vor.

Häufig sind Öle für Zweitaktmotoren 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 eingesetzt (Konzentration 0,001 bis 0,005 Gew.-%) [246]. Um welchen der Sudanrot-Farbstoffe es sich gehandelt hat, war nicht mehr ermittelbar. Auch für solche Anwendungszwecke wurde beispielsweise Solvent Red mit der CAS-Nr. 56358-10-2 (Abspaltung m-Toluidin, nicht krebserzeugend) in Konzentrationen im ppm-Bereich zugegeben [247]).

Die Verwendung von Azofarbstoffen, die krebserzeugende aromatische Amine abspalten können, zur Einfärbung von Schmierstoffen fällt seit 1993 unter die Verwendungsbeschränkungen der TRGS 614.

In der DDR gab es laut Rezepturkartei sudanrothaltige Poliermittel (0,01 bis 0,05 %) [110]. Ein als Vorschleifpaste bezeichnetes Produkt (Poliermittel R00) enthielt zusätzlich 0,03 % Sudanbraun, das o-Toluidin abspalten kann [53]. 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).

Tätigkeiten mit azofarbstoffhaltigen Schmierstoffen/Ölen

Der Marktanteil eingefärbter Schmierstoffe bzw. Öle ist gering. Bei den genannten Produkten 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-Nr. 1301. Wegen der äußerst geringen Farbstoffkonzentrationen, erfahrungsgemäß nur kurzen Einwirkungszeiten und einer möglichen o-Toluidin-Abspaltung nur bei einem Teil der eingesetzten Farbstoffe ist die (in der Regel ausschließlich dermale) o-Toluidin-Einwirkung in diesem Bereich als äußerst gering einzuschätzen. Sie ist in der Regel nicht quantifizierbar.

Nach 1993 kann in Einzelfällen eine Exposition gegenüber o-Toluidin-Abspaltern vorgelegen haben, wenn deren Verwendung in Importprodukten durch Sicherheitsdatenblätter oder Herstellerangaben bestätigt wird.

Alterungsschutzmittel in Ölen

Hintergrundinformationen zu Alterungsschutzmitteln (Antioxidantien, Oxidationsinhibitoren) in Schmierstoffen finden sich in Abschnitt 12.5.3. In Mehrzweck- und Wälzlagerfetten in der ehemaligen DDR war oft als Alterungsschutzmittel N-Phenyl-2-naphthylamin (P2NA) enthalten. Im Gegensatz zu den DDR-Fetten ergaben die vorliegenden Rezepturen für Schmieröle (z. B. Motoröle, Getriebeöle, Hydrauliköle, Waffenöle) bisher keine Hinweise auf N-Phenyl-2-naphthylamin (P2NA), 2-Naphthylamin oder andere krebserzeugende aromatische Amine als Inhaltsstoff. N-Phenyl-1-naphthylamin (P1NA) wurde in der ehemaligen DDR nicht hergestellt [121] und auch nicht als Alterungsschutzmittel in Schmierstoffen eingesetzt.

In der BRD wurden keine P2NA-haltigen Öle verwendet. Der Einsatz von P1NA als Alterungsschutzmittel erfolgte in der BRD nach derzeitigen Erkenntnissen vor allem in Ölen zur Elastomerenschmierung im Bereich von Turbinen und Kompressoren. Wegen seiner starken Verschlammungseigenschaften bei hohen Öltemperaturen ist der Einsatz beispielsweise in Motor- oder Flugturbinenölen nicht anzunehmen [121]. P1NA ist nicht als krebserzeugend eingestuft und wird auch nicht zu 2-Naphthylamin (2NA) verstoffwechselt. Verunreinigungen von P1NA mit 2NA sind nur bis Ende der 1960er-Jahre von Relevanz (siehe Abschnitt 8.1).

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 [248] als Antioxidantien Diphenylamin, Diphenylamin (octyliert) und P1NA (alle nicht krebserzeugend) benannt. Rezepturen von P1NA-haltigen KSS aus den 1960er-Jahren (siehe vorheriger Abschnitt) liegen nach derzeitigem Erkenntnisstand nicht vor.

In DDR-Kühlschmierstoffen waren laut den nahezu vollständig vorliegenden Rezepturen weder krebserzeugende aromatische Amine noch P2NA oder P1NA enthalten [249].

12.5.3 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.

Einfärbung von Schmierfetten

Bei einer Untersuchung von 18 älteren Schmierfettproben durch das IFA [250] 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 (K1B) und 2-Methoxy-anilin (K1B) 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 [234, 251, 252]. Es wird zur Schmierung von langsam laufenden Maschinenteilen, 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 Fa. Stauffer Chemicals 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 (siehe Abschnitt 12.6.3) [252, 253]. 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 [254] und laut derzeitigem Kenntnisstand nicht mehr eingefärbt.

Bei der Untersuchung der Fettproben am IFA [250] enthielt keines der DDR-Fette einen roten Azofarbstoff. Es ist anzunehmen, dass das rote Maschinenfett MR2/MR3 mit einem der in der DDR hergestellten Sudanrot-Farbstoffe eingefärbt waren, die keine humankanzerogenen aromatischen Amine im Sinne der BK-Nr. 1301 abspalten können (siehe Abschnitt 7.5) [53, 115].

Batterie- bzw. Polfette werden zur Sichtkontrolle blau eingefärbt. Erfahrungsgemäß handelte es sich dabei nicht um Azofarbstoffe.

Alterungsschutzmittel in Schmierfetten

Um Alterungsprozesse (chemische Veränderung durch Oxidation) zu verhindern oder zu verlangsamen, setzt man den Schmierstoffen Antioxidantien (Oxidationsinhibitoren) zu. Dabei können sowohl sterisch gehinderte Phenole als auch sekundäre aromatische Amine zum Einsatz kommen. 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, 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 [223]. Die vorstehend aufgezählten aromatischen Amine sind nicht als krebserzeugend eingestuft.

Bis in die 1980er-Jahre wurden teilweise auch die aromatischen Amine N-Phenyl-2-naphthylamin (P2NA, Kategorie K2, nicht krebserzeugend im Sinne der BK-Nr.1301) und N-Phenyl-1-naphthylamin (P1NA, nicht krebserzeugend, keine Spaltung in krebserzeugende Amine) 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 Abschnitt 8.1). Außerdem ist P2NA in geringem Maße hautgängig [14, 36] und wird bei Stoffwechselprozessen im Körper zu 0,5 bis 1,0 % zu 2NA dephenyliert [38].

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) sowie Hochtemperaturfette und Spezialfette (z. B. Instrumentenfett) unterschieden [251].

Bei lange zurückliegenden Tätigkeiten ist im konkreten Einzelfall meist nicht mehr ermittelbar, welche Fette mit welcher Zusammensetzung verwendet wurden. Die bloße Möglichkeit, dass P2NA als Alterungsschutzmittel in Schmierfetten eingesetzt werden konnte, genügt nicht den Anforderungen des Vollbeweises für die Einwirkungsermittlung.

Deshalb wurden umfangreiche Literaturrecherchen für die BRD und DDR durchgeführt, Patentschriften, Normen, Herstellerangaben sowie die teilweise noch vorhandenen Rezepturunterlagen von Fetten aus DDR-Produktion dahinge-hend ausgewertet, in welchen Bereichen P2NA generell oder in speziellen Fällen vorkam bzw. nicht bestätigt werden kann.

Für die BRD fanden sich keine Hinweise auf die Verwendung von P2NA in klassischen Schmierfetten (z.B. Maschinen- oder Wälzlagerfetten). Die einzige bekannte Ausnahme sind Hochtemperaturfette bei Turbinen/Kraftwerken, die bis in die 1970er-Jahre P1NA oder P2NA enthalten konnten [255]. Auch bei analytischen Untersuchungen einiger historischer Schmierfette wurde in keinem der BRD-Fette P2NA nachgewiesen [250].

Einwirkungen durch krebserzeugende aromatische Amine bei Tätigkeiten mit Schmierfetten in der BRD sind daher nicht wahrscheinlich, es sei denn, es wurden nachweislich P2NA-haltige Fette verwendet oder Abschmierarbeiten bis in die 1970er-Jahre im Kraftwerksbereich verrichtet.

Für DDR-Fette konnte anhand von Literaturangaben und Rezepturen belegt werden, dass für bestimmte Einsatzzwecke standardmäßig P2NA als Alterungsschutzmittel verwendet wurde [110, 249, 252, 253, 254].

Durch analytische Untersuchungen von DDR-Fetten (teilweise veröffentlicht in [250]) wurden diese Erkenntnisse bestätigt. Die Tatsache, dass P2NA in den DDR-Fetten gefunden wurde, belegt, dass aromatische Amine in P2NA-haltigen Fetten auch nach Jahrzehnten noch analytisch nachweisbar sind. Die Erkenntnisse aus den Recherchen und Analysen wurden in Tabelle 28 zusammengestellt.

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 Einwirkung durch P2NA auszugehen. Die Konzentrationen lagen im Bereich von 0,1 bis 0,5 % P2NA [110, 249, 250]. Nach 1990 ist die Verwendung P2NA-haltiger Schmierfette nicht mehr anzunehmen. Lediglich Restmengen wurden noch aufgebraucht.

Tabelle 28:
Erkenntnisse zum Vorkommen von P2NA in Schmierfetten

Schmierfett	BRD	DDR (bis 1990)	Bezeichnung der DDR-Fette (nach TGL)
Maschinenfett/ Stauferfett/ Staufferfett „rot“	nein	nein	1950er-/1960er-Jahre: MF rot, MR2, MR3, Fette der SA-Reihe
Wälzlagerfett/Mehrbereichsfett	nein	ja	nur Fette der SW-Reihe, ältere Bezeichnungen: Wälzlagerfette Ceritol mit Buchstaben-/Zahlenkombination
Hochtemperaturfett	nein Ausnahme: 1950er- bis 1970er-Jahre im Kraftwerksbereich	nein Ausnahme: Wälzlagerfett HTF 160 → ja	ST-Reihe (vollsynthetisch) HTF 160, später SWE 332
Getriebefette	nein	nein	GF, SG-Reihe
Sonstige Spezialfette, z. B.: • Instrumentenfette • Polfette	nein	nein	nicht zur SW-Reihe gehörend

Schlossertätigkeiten

Relevante Berufsgruppen, in denen die Beschäftigten regelmäßig Tätigkeiten mit Schmierfetten ausführen, sind vor allem Kfz-Mechaniker, Landmaschinenmechaniker, Nutzfahrzeugmechaniker und Maschinenschlosser bzw. Betriebsschlosser/Instandhalter. Sowohl gezielte Befragungen zum Umfang der Schmierfettexposition [256] 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) Einwirkungszeiten 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 Händereinigung 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 Braunkohletagebau der DDR) auch mehr.

Dermale Penetration von P2NA aus Schmierfetten

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 [14, 257].

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. 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 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 Einwirkung durch das humankanzerogene 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 % Einwirkungsanteil) Schmierfettkontakt an einer Handfläche hatte, was der Praxis vieler Schlosser entspricht.

Dabei wird unter ungünstigen Bedingungen 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 [14, 38],
- die in den oberen Hautschichten gespeicherte Menge an P2NA später nach und nach vollständig in den Körper freigesetzt wird und dort für die Verstoffwechselung zum 2NA zur Verfügung steht.

Eine inhalative Einwirkung durch krebserzeugende aromatische Amine erfolgt beim Umgang mit Schmierfetten nicht.

12.6 Wartung und Reparatur von Kraftfahrzeugen (Kfz)

Die Berufsbezeichnungen „Kfz-Mechaniker“ und „Kfz-Schlosser“ werden synonym verwendet. Teilweise gab bzw. gibt es die Spezialisierung LKW-, Land- oder

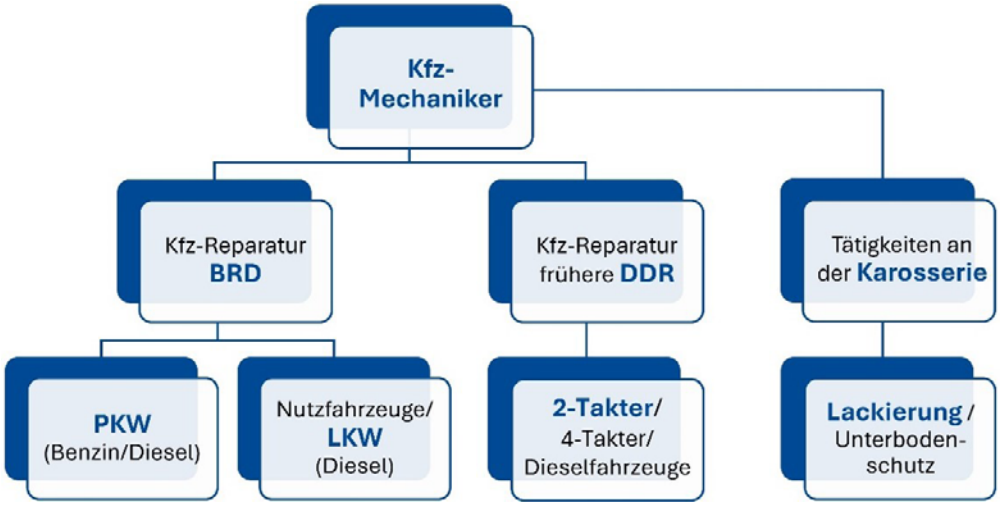


Abbildung 32: Tätigkeitsbereiche von Kfz-Mechanikern. (Quelle: BGHM)

Baumaschinenschlosser. Fahrzeuglackierer und Karosseriebauer sind separate Ausbildungsberufe. Bei kleineren Reparaturen werden Lackausbesserungen und Arbeiten an der Karosserie häufig auch von Kfz-Mechanikern durchgeführt. Das Auftragen von Unterbodenschutz fällt ebenfalls in ihren Aufgabenbereich.

Inhalative Einwirkungen von krebserzeugenden aromatischen Aminen oder Azofarbstoffen sind bei Tätigkeiten in Kfz-Werkstätten in der Regel nicht anzunehmen.

Die Bewertung von dermalen Einwirkungen bei Kfz-Reparatur- und Wartungsarbeiten hängt maßgeblich davon ab, ob die Tätigkeiten in einem Betrieb in der ehemaligen DDR oder in der BRD durchgeführt wurden (**Abbildung 32**). Entscheidend ist darüber hinaus, um welche Antriebsart es sich bei den Fahrzeugen gehandelt hat und in welchem Zeitraum die Arbeiten erfolgten.

12.6.1 Kfz-Mechaniker (BRD)

Die für Fahrzeuge in der BRD verwendeten Schmierstoffe enthielten kein Phenyl-2-Naphthylamin (P2NA) als Alterungsschutzmittel (siehe Abschnitt 12.5.3). Eine Exposition gegenüber 2-Naphthylamin (2NA) durch Tätigkeiten mit P2NA-haltigen Schmierfetten hat bei Kfz-Schlossern in der BRD daher nicht vorgelegen.

Mit Azofarbstoffen eingefärbte Fette wurden vor allem für die Verlustschmierung verwendet, um bereits geschmierte Stellen sichtbar zu machen. Im Kfz-Bereich waren die Schmierfette in der Regel nicht rot eingefärbt.

Eine Einfärbung von Ölen erfolgte vor allem bei Automatikgetriebeölen (ATF-Ölen) und Ölen für Zweitaktmotoren, um sie von klassischen Motorölen unterscheiden zu können (siehe Abschnitt 12.5.2). Beides spielte in Kfz-Werkstätten in der BRD bis Anfang der 1990er-Jahre kaum eine Rolle. Seit 1993 gelten für Azofarbstoffe, die krebserzeugende aromatische Amine abspalten können, für solche Zwecke in Deutschland die Verwendungsbeschränkungen laut TRGS 614.

In PKW-Werkstätten wurden überwiegend benzinbetriebene Fahrzeuge repariert. Der Anteil an Dieselfahrzeugen lag bei PKW bis in die 1970er-Jahre bei rund 3 %. Im Laufe der 1980er-Jahre stieg er von 5 % auf ca. 13 %, maximal betrug er 2017 rund 33 % [258]. Dieselkraftstoffe waren nicht eingefärbt.

Ottokraftstoffe wurden in der BRD bis Anfang der 1980er-Jahre teilweise markentypisch eingefärbt. Dabei kamen auch Azofarbstoffe zum Einsatz, die 4-Aminoazobenzol (K1B) oder o-Anisidin (2-Methoxyanilin, K1B) abspalten können. Bei diesen handelt es sich nicht um humankanzerogene aromatische Amine im Sinne der BK-Nr. 1301. Die Verwendung von o-Toluidin-Abspaltern zur Einfärbung von Kraftstoffen kann nach aktuellem Kenntnisstand bis 1982 nicht wahrscheinlich gemacht werden (siehe Abschnitt 12.5.1).

Eine Einfärbung der Bleifluids zur Kenntlichmachung der verbleiten Ottokraftstoffe mit Azofarbstoffen, die o-Toluidin abspalten können (Solvent Red 19 ähnlich), erfolgte erst ab 1983 (siehe Abschnitt 12.5.1). Insofern ist von einem regelmäßigen Kontakt zu Schmierstoffen oder Kraftstoffen, die mit Azofarbstoffen eingefärbt waren, die krebserzeugende aromatische Amine im Sinne der BK-Nr. 301 abspalten können, im Kfz-Handwerk in der BRD bis 1982 nicht auszugehen.

Im Zeitraum von 1983 bis 1987 waren nahezu alle Ottokraftstoffe verbleit und enthielten ca. 0,0001 % Sudan Rot 462 (Solvent Red 19 ähnlich, Abspaltung von o-Toluidin). Ab 1988 war nur noch verbleiter Superkraftstoff rot eingefärbt. Von 1988 bis1990 enthielten im Mittel etwa 50 % der Ottokraftstoffe diesen Farbstoff, im Zeitraum 1991 bis 1995 im Durchschnitt ca. 12 %. Ab 1996 waren in Deutschland für Kfz keine verbleiten, mit Sudanrot eingefärbten Kraftstoffe mehr auf dem Markt (siehe Abschnitt 12.5.1).

Für Kfz-Schlosser in PKW-Werkstätten in der BRD ist daher für den Zeitraum von 1983 bis 1987, anteilig bis 1995, grundsätzlich eine Einwirkung von Azofarbstoffen, die o-Toluidin abspalten können, zu bestätigen. Wegen der äußerst geringen Farbstoffkonzentrationen, erfahrungsgemäß kurzer Einwirkungszeiten, eingeschränkter dermaler Penetration und nur anteiliger Verstoffwechselung (siehe Abschnitt 3.5) ist die innere Belastung mit o-Toluidin im Kfz-Handwerk als äußerst gering einzuschätzen. Sie ist in der Regel nicht quantifizierbar.

Azofarbstoffe werden im Gegensatz zu PAK in gebrauchten Motorölen nicht angereichert. Demzufolge führt Hautkontakt zu gebrauchten Motorölen keinesfalls zu einer erhöhten Exposition gegenüber o-Toluidin im Vergleich zu der bereits beschriebenen direkten Einwirkung aus den eingefärbten Ottokraftstoffen.

12.6.2 Reparatur von LKW und Nutzfahrzeugen (BRD)

Bei LKW, Bussen und Nutzfahrzeugen wie Bau- oder Landmaschinen handelt es sich um Dieselfahrzeuge. Dieselkraftstoffe für diese Fahrzeuge waren zu keiner Zeit eingefärbt (siehe Abschnitt 12.5.1).

Agrardiesel ist steuerlich begünstigt, war allerdings ebenfalls nie eingefärbt. Betriebe der Land- und Forstwirtschaft erhalten nach dem Agrardieselgesetz (BGBl. I 2000, Nr. 61) auf Antrag für den nachgewiesenen Verbrauch von Dieselkraftstoff eine teilweise Rückvergütung der Mineralölsteuer (vorher Gasölverwendungsgesetz – Landwirtschaft, BGBl. I 1967, Nr. 75). Frühere Beschäftigte berichten gelegentlich, dass landwirtschaftliche Maschinen in der BRD in der Vergangenheit teilweise auch mit „rotem Diesel“ betankt wurden. Dies ist nur dann plausibel, wenn die Fahrzeuge im Ausland oder (frühestens ab 1975) missbräuchlich mit Heizöl statt Diesel betankt wurden.

Tätigkeiten mit Schmierfetten und Ölen sind so zu bewerten wie bei der PKW-Reparatur in der BRD (siehe Abschnitt 12.6.1). Es erfolgte keine Exposition gegenüber P2NA-haltigen Schmierfetten. Ein regelmäßiger Kontakt zu Schmierstoffen, die mit Azofarbstoffen eingefärbt waren, die o-Toluidin abspalten können, ist bei Kfz-Reparaturen nicht anzunehmen.

12.6.3 Fahrzeugreparaturen in DDR-Betrieben

Bis Ende der 1980er-Jahre wurden in der DDR ausschließlich PKW mit Zweitaktmotoren produziert. Ihr Anteil betrug etwa 2/3 der zugelassenen Fahrzeuge (1976 Trabant 47 %, Wartburg 18 %). Bei den Viertaktern, die überwiegend aus anderen Ostblockstaaten importiert wurden, machten Lada und Skoda jeweils knapp 10 % des Gesamt-PKW-Bestandes aus. PKW mit Dieselmotoren spielten in der DDR keine Rolle [259]. Auch der als Taxi oder Betriebsfahrzeug eingesetzte Wolga hatte einen Viertakt-Ottomotor.

Bei LKW aus den Robur-Werken gab es neben den Dieselfahrzeugen (LD) auch Fahrzeuge mit Ottomotor (LO, umgangssprachlich „der Ello“). Der weit verbreitete W50 aus dem Automobilwerk Ludwigsfelde wurde dagegen nur mit Dieselmotor produziert.

In der DDR waren Ottokraftstoffe (Bezeichnung Vergaserkraftstoffe, VK) zunächst nur mit der Oktanzahl 72 im Handel (1955 bis 1964) [260, 261]. Später gab es auch die Spezifikationen VK 79 (1960 bis Mitte der 1980er-Jahre), VK 88 und VK 94 im Handel [230]. Die Fahrzeuge mit Zweitaktmotoren benötigten ein Öl-Benzin-Gemisch aus den Benzinqualitäten VK 79 oder VK 88. VK 94 wurde nur für Import-Fahrzeuge (z. B. der Marken Shiguli/LADA, Polski FIAT, stärkere Moskwitsch und SKODA) benötigt.

Die DDR-Vergaserkraftstoffe waren bis 1990 alle verbleit. Bleifreies Benzin gab es nur ab 1986/87 an Intertankstellen für D-Mark unter den Bezeichnungen „Spezial bleifrei“ (91 Oktan) und „Super bleifrei“ (95 Oktan) [230].

Das ursprüngliche Normalbenzin (VK 72) wurde in den 1950er-Jahren noch nicht eingefärbt. Laut Rezepturkartei der BAuA [110] war das Bleitetraethyl für Vergaserkraftstoffe 1960 je nach Kraftstoffsorte mit Sudanrot B oder mit Sudangelb 3G eingefärbt. Konkrete Angaben zu den Farbstoffen in VK 88 und VK 94 liegen nicht vor. Zur Blaufärbung wurden erfahrungsgemäß Anthrachinon-Farbstoffe verwendet. Bei VK 94 ist anzunehmen, dass weiterhin das bewährte Sudanrot B zum Einsatz kam (**Tabelle 29**).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei Tätigkeiten mit eingefärbten Ottokraftstoffen in ehemaligen DDR-Betrieben keine Einwirkung von Azofarbstoffen, die humankanzerogene aromatische Amine im Sinne der BK-Nr. 1301 abspalten können, erfolgte.

Tabelle 29:
Einfärbung von Ottokraftstoffen in der DDR [110, 262]

Kraftstofffarbe	Zeitraum	Marke	Azofarbstoff	abspaltbares aromatisches Amin	Einstufung krebserzeugend
ROT	1960 bis 1964	VK 72	Sudanrot B, Solvent Red 25	m-Toluidin	nein
	1972 bis 1990	VK 94, Extra	Sudanrot B[1)], Solvent Red 25	m-Toluidin	nein
GELB	1960 bis Mitte 1980er	VK 79	Sudangelb 3G, Solvent Yellow 16	Anilin	nein (K2)
BLAU	1965 bis 1990	VK 88, Normal	Kein Azofarbstoff	-	nein

1) Die weiteren im Chemikalien-Nachweiskatalog der DDR von 1987 [115] gelisteten Azofarbstoffe Solvent Red 1 (Abspaltung von o-Anisidin, K1B) und Solvent Red 17 (p-Kresidin, K1B) stellen ebenfalls keine Einwirkungen im Sinne der BK-Nr. 1301 dar.

Abschmierarbeiten

Literaturrecherchen haben ergeben, dass zum Abschmieren von Pkw und Nutzfahrzeugen bereits in den 1960er- und 1970er-Jahren Wälzlagerfette verwendet wurden [263], die später zur SW-Reihe gehörten [254]. Dabei handelte es sich um P2NA-haltige Fette.

In der Landwirtschaft kam bis Anfang der 1960er-Jahre meist rotes Abschmierfett (Staufferfett, 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 [264]. Bei Tätigkeiten mit Schmierfetten bei Fahrzeugreparaturen in der DDR ist daher eine P2NA-Einwirkung und daraus resultierende 2NA-Belastung mindestens ab Mitte der 1960er-Jahre grundsätzlich zu bestätigen.

Bei PKW-Reparaturen ist davon auszugehen, dass durchschnittlich nur etwa zwei Stunden pro Woche (ca. 5 % der Arbeitszeit) Hautkontakt zu Schmierfetten bestand, da die Hände häufiger gereinigt wurden, um Kundenfahrzeuge nicht zu verschmutzen.

Eine genaue Quantifizierung der Menge an 2NA, die nach Hautkontakt mit P2NA-haltigen Schmierfetten über die Haut aufgenommen bzw. im Stoffwechsel gebildet wird, ist nach derzeitigem Kenntnisstand nicht möglich. Unter den in Abschnitt 12.5.3 genannten Bedingungen ließe sich abschätzen, dass sich bei einer 20-jährigen Tätigkeit mit Schmierfettkontakt eine kumulative „innere Belastung“ in der Größenordnung von ca. 1 mg 2NA ergeben würde.

Im Nutzfahrzeug-Bereich kann der Zeitanteil der Tätigkeiten mit P2NA-haltigen Schmierfetten teilweise bis zu 20 % der Arbeitszeit einnehmen.

12.6.4 Tätigkeiten im Karosseriebau und Unterbodenschutz

Im Fahrzeugbau wurden in der Regel keine teerhaltigen Beschichtungsstoffe verwendet. Auch Unterbodenschutz war nicht teerhaltig. Hier kamen Produkte auf der Basis von Bitumen (kein Carbobitumen), Wachs oder Kunststoffen zum Einsatz. Bitumen enthält keine krebserzeugenden aromatischen Amine (siehe Abschnitt 9.3).

Bei Schweißarbeiten an der Karosserie ist daher nicht von einer Exposition gegenüber krebserzeugenden aromatischen Aminen auszugehen.

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 [110, 249]. Auch diese Produkte enthielten keine krebserzeugenden aromatischen Amine.

In Kfz-Lacken waren keine löslichen Azofarbstoffe, sondern ausschließlich unlösliche Azopigmente enthalten (siehe Abschnitt 12.4.1). Diese können weder über die Haut resorbiert noch zu freien aromatischen Aminen verstoffwechselt werden [219] (siehe Kapitel 3). Azopigmente sind somit nicht bioverfügbar und spalten keine krebserzeugenden aromatischen Amine ab. Folglich waren Kfz-Mechaniker bei Lackausbesserungen und Arbeiten an der Karosserie nicht gegenüber humankanzerogenen aromatischen Aminen im Sinne der BK-Nr. 1301 exponiert.

12.7 Aluminiumherstellung nach dem Söderberg-Verfahren

Zur Gewinnung von Aluminium durch Schmelzflusselektrolyse, in Carbid-, Phosphor-, Ferrolegierungs- und Stahlöfen werden selbsteinbrennende (selbstbackende) „Söderberg-Elektroden“ eingesetzt. Dazu wird ein Eisenblechmantel (einzelne Rahmen) von oben kontinuierlich mit der sogenannten grünen Söderberg-Masse 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 – insbesondere bei Anfahrvorgängen, wenn in Elektrolyseöfen die grüne Masse erhitzt wird (Brand- und Explosionsgefahr).

Söderberg-Massen 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 Söderberg-Masse beträgt etwa 25 bis 30 %. Sowohl Steinkohlenteer als auch die aus ihm gewonnenen Teeröle und Peche enthalten in unterschiedlicher Konzentration aromatische Amine (siehe Abschnitt 9.1.3). Auch für die Elektrodenmassenfabriken wurden Absauganlagen schon bei Beschreibungen zu Beginn der 1950er-Jahre dringend gefordert [265]. In der BRD wird Aluminium seit Langem nicht mehr nach dem Söderberg-Verfahren hergestellt.

Arbeitsmedizinische Erkenntnisse

Im Jahre 1984 verweisen *Theriault* et al. [266] auf die hohe Zahl der Blasenkrebserkrankungen in der kanadischen Aluminiumindustrie bei Arbeitern, die in Söderberg-Anlagen 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. [267] 1990 erste Messergebnisse für 2-Naphthylamin aus einer Söderberganlage. Der Acht-Stunden-Mittelwert, personenbezogen gemessen für einen Verbauer (rack raiser), variierte zwischen der Nachweisgrenze (< 1 ng/m^3) und 410 ng/m^3 (Mittelwert: 73 ng/m^3). Ein Kontaktbolzenzieher (Nippelzieher), im Englischen „stud puller“ genannt, war gegenüber 2-Naphthylamin mit Werten zwischen 4 und 64 ng/m^3 (Mittelwert: 16 ng/m^3) exponiert. Weiterhin wurde bei ortsfesten Messungen im Ofenraum (potroom) im Schnitt 14 ng/m^3 2-Naphthylamin, in der Kathodenfabrikation 23 ng/m^3 gefunden.

Neuere Untersuchungen liegen von Farant und Oglivie [268] bei einem kanadischen Aluminiumproduzenten im Bereich der Söderberganlage (waagerechte Elektrodenführung) vor (**Tabelle 30**). In geringerem Maße konnte auch 1-Naphthylamin gefunden werden.

Der Gehalt an 2-Naphthylamin im eingesetzten Elektrodenpech wurde von Farant und Oglivie mit 0,08 µg/g (ppm) bestimmt, *Roussel* et al. [267] gehen von 3 ppm aus. Zu beachten ist, dass sich die Qualität der Elektrodenpeche in Kanada nach 1991 änderte.

Tabelle 30:
2-Naphthylaminkonzentrationen in einer Söderberganlage, NWG = Nachweisgrenze

Messstelle	2-Naphthylamin in ng/m^3
Atembereich der Ofenleute, Anoden-Arbeiter, Krustenbrecher, Hallenkranfahrer im Ofenhaus	< 15 (NWG)
40 cm oberhalb der Elektrolysezelle	< 15 (NWG)
40 cm oberhalb der Elektrolysezelle, wenn Lüftung ausgeschaltet (Reparatur, Wartung)	80 bis 350

13 Textil- und Bekleidungsfertigung

13.1 Textilveredelungsindustrie (Färberei, Druckerei)

13.1.1 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 (Substantivfarbstoffe),
- 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.

13.1.2 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 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“ [269] führt der Sachverständige Raul A. Moll (Fa. Bayer) 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 eingesetzt wurden, die mit dem Hinweis auf besondere Gefahren „R45: Kann Krebs erzeugen“ oder „R49: Kann Krebs erzeugen beim Einatmen“ gekennzeichnet sind. In den 502 Betrieben wurden keine als krebserzeugend eingestuften Azofarbstoffe zum

Färben von Textilien eingesetzt [270]. 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.

13.1.3 Ermittlung der Einwirkung bei Beschäftigten aus Textilveredelungsbetrieben

Inhalative Einwirkung

In Textilfärbereien bestand bei der Verwendung von Azofarbstoffen auf der Basis krebserzeugender aromatischer Amine eine inhalative Einwirkung bei Tätigkeiten mit den damals üblicherweise pulverförmiger Farbmitteln: Öffnen der Farbbehälter, Abwiegen und Mischen, Einbringen in die Färbflotte (Färbebad), Einwirkung durch verschüttetes Pulver auf Arbeitsflächen und Fußböden. In der Literatur werden Farbstoffkonzentrationen in Färbereien bzw. Abwiegestationen von 0,02 bis 0,12 mg/m^3 und 0,007 bis 0,56 mg/m^3 genannt [65, 271, 272]. Im Urin von Arbeitern, die pulverförmigen Farbstoffen auf Benzidinbasis ausgesetzt waren, konnten Benzidin oder Monoacetylbenzidin (Metabolit) nachgewiesen werden (englische Studie, zitiert in [272]). Im Bereich der Textilindustrie gibt es mit Ausnahme von Färbern keine Daten hinsichtlich eines höheren Blasenkrebsrisikos [65].

Die Produktion von Azofarbstoffen auf der Basis von krebserzeugenden aromatischen Aminen der Kategorie 1A wurde in der BRD 1971 eingestellt. In der DDR wurden spätestens ab 1974 keine Benzidin-Farbstoffe mehr hergestellt.

Hautkontakt

Beim Handhaben des wässrigen Farbansatzes (Färbeflotte) ist eine dermale Einwirkung über Hände und Unterarme möglich; eine inhalative Einwirkung besteht bei dieser Tätigkeit nicht. In Textilfärbereien werden häufig Azofarbstoffe mit geladenen Seitengruppen (insbesondere Sulfonsäuregruppen) eingesetzt. Diese werden deutlich schlechter über die Haut resorbiert als ungeladene Azofarbstoffe oder die zur Synthese der Farbstoffe eingesetzten aromatischen Amine [65].

Eine Aufnahme über die Haut muss auch bei Arbeitsgängen beachtet werden, bei denen Azofarbstoffe einer reduktiven Spaltung unterzogen werden. Zum reduktiven Abziehen von Fehlfärbungen oder zum Reinigen von Färbeanlagen wird in Textilfärbereien Natriumdithionit, in der Branche als „Hydrosulfit“ bekannt, verwendet. Bei Einwirkung dieses Reduktionsmittels kann die Azobindung reduktiv gespalten und somit das im Azofarbstoff chemisch gebundene aromatische Amine freigesetzt werden. Auch beim in der Vergangenheit praktizierten Reinigen der Hände mit diesem Reduktionsmittel ist von einer Freisetzung des aromatischen Amins auf der Haut auszugehen. Beim oxidativen Zerstören des Farbstoffs, z. B. mit Chlorbleichlauge (Natriumhypochlorit), besteht dieses Risiko nicht.

Umgang mit gefärbten Textilien

An Näharbeitsplätzen werden gefärbte Gewebe konfektioniert, es werden keine Tätigkeiten mit Farbmitteln durchgeführt. Die Staubeinwirkung an Näharbeitsplätzen ist gering. Beim Nähen werden überwiegend Fusseln freigesetzt, also Partikel, die zu groß sind, um eingeatmet werden zu können.

Durch Schweiß und Reibung können Farbstoffe aus körpernah getragenen Textilien freigesetzt werden. Bei Experimenten zur Abschätzung einer möglichen Gefährdung des Verbrauchers beim Tragen von gefärbter Kleidung wurde bei Versuchen mit farbecht gefärbten Textilgeweben eine minimale Menge an freigesetztem Farbstoff gefunden (bei hoher Farbechtheit Freisetzungen von < 1 µg pro simuliertem Trageereignis). Bei Bekleidung, die nicht nach dem Stand der Technik gefärbt ist oder ungenügend ausgewaschen wurde, wurde bei Experimenten mit künstlicher Schweißlösung eine Migration von Farbstoffen beobachtet. Die Freisetzungsrate variierte stark und war von vielen Parametern abhängig (z. B. Art des Gewebes, pH-Wert der Schweißlösung) [273 bis 275]. Somit ist beim Nähen von nicht fachgerecht gefärbten Textilien prinzipiell eine minimale Hauteinwirkung möglich, vergleichbar dem Tragen von Textilien durch den Verbraucher.

Es konnte experimentell gezeigt werden, dass bestimmte Bakterien, die auf der menschlichen Haut vorkommen, Azobindungen spalten können (vorwiegend unter anaeroben Bedingungen). Die Ergebnisse zeigen auch, dass auf der Haut zunächst eine Hydroxylierung stattfinden kann, wobei die entstehenden polaren Metabolite in die Haut diffundieren. Quantitative Aussagen zur Metabolisierung und zur Aufnahme über die Haut und zur Natur der entstehenden Metaboliten sind bei der derzeitigen Datenlage nicht möglich [50].

Eine relevante Einwirkung durch krebserzeugende aromatische Amine beim Nähen von gefärbten Textilien lässt sich aus den vorliegenden Forschungsergebnissen nicht ableiten.

Vorgehen bei der Ermittlung

Aufgrund der oft langen Latenzzeit bis zum Auftreten der Erkrankungen nach BK-Nr. 1301 und des gravierenden Strukturwandels in der Textilindustrie ist es häufig nicht mehr möglich, vor Ort im Betrieb die seinerzeit verwendeten Farbstoffe zu ermitteln. In diesen Fällen gelingt es auch durch Befragung der versicherten Person und von Zeugen in der Regel nicht, die genauen Produktbezeichnungen der zur Beschäftigungszeit der versicherten Person verarbeiteten Farbstoffe im Einzelnen festzustellen.

Können im Rahmen des BK-Feststellungsverfahrens durch Befragung die seinerzeit gefärbten textilen Fasermaterialien, das Färbeverfahren und die Farbstoffapplikationsklassen oder die Bezeichnung der verwendeten Farbstoffsortimente ermittelt werden, so ist es in diesen Fällen möglich, die Einwirkung durch krebserzeugende Azofarbstoffe dem Grunde nach zu bewerten.

Hierzu dienen die in der Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) erschienene Monografie „Azofarbmittel auf der Basis krebserzeugender und -verdächtiger aromatischer Amine“ (GA35.) [111], der Colour Index [45], die im Abschnitt 4.2.1 genannten Listen oder gezielte Herstelleranfragen.

Beispielsweise enthielten die Farbstoff-Applikationsklassen der Direktfarbstoffe und Säurefarbstoffe bis 1972 eine Reihe krebserzeugender Azofarbstoffe auf der Basis von Benzidin, Reaktivfarbstoffe (Handelsnamen, z. B.: Levafix-, Procion-, Basilen-, Remazol- oder Cibacron-Farbstoffe) 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 Berufsgenossenschaft Energie Textil Elektro Medienerzeugnisse (BG ETEM) konnte ein Farbstoffmusterbuch der VEB Farbenfabrik Wolfen, vermutlich aus den 1960er-Jahren, erwerben (**Abbildung 33**). 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.

Das IFA hat die Textilmuster untersucht [276]. Ziel war es, Farbstoffe mit unbekannter Struktur auf die Freisetzung krebserzeugender Amine zu prüfen. Bei Farbstoffen, deren Struktur bekannt war, sollte diese durch die Analysenergebnisse bestätigt werden. Neben der bekannten Struktur (11 Farbstoffe) lag für fünf Farbstoffe auch eine Information des Rechtsnachfolgers der Farbenfabriken Wolfen über eine mögliche krebserzeugende Wirkung vor [277]. Die Zusammenfassung der Ergebnisse zeigt **Tabelle 31**.

Abbildung 33:
Farbmusterbuch „Columbia Farbstoffe“ der VEB Farbenfabrik Wolfen

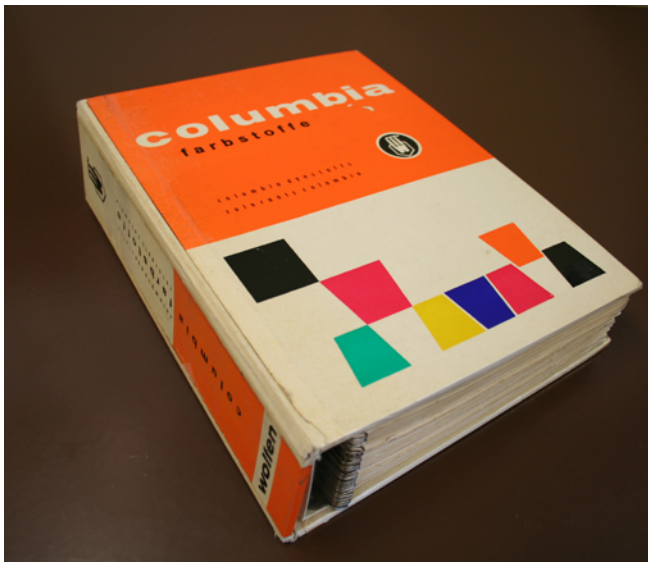


Tabelle 31:
Zuordnung der untersuchten Farbstoffe als krebserzeugend/nicht krebserzeugend nach den Vorgaben der DIN EN 14362-1

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	Columbiaechtrot 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.

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 (Verfahren zur Bestimmung bestimmter Amine aus Azofarbstoffen) ebenfalls wie die fünf vorgenannten nicht als krebserzeugend anzusehen.

An der Technischen Universität Dresden wird in der Fakultät Chemie und Lebensmittelchemie eine der ältesten und umfangreichsten Sammlungen historischer Farbstoffe der ehemaligen DDR gepflegt (Prof. Dr. *Horst Hartmann*, *Reinhard Buchholz* [278]). In ihrem Bestand befinden sich unter anderem mehr als 8 000 Handelsmuster synthetischer Farbstoffe (Teer- oder Anilinfarben) in Originalflaschen und -dosen von ca. 80 Herstellern und mehr als 800 Musterbücher und -karten.

Aus dieser Datenbank stammt der Hinweis, dass ab 1963 und bis in die 1970er-Jahre in der ehemaligen DDR in der Fachzeitschrift „Wolfener Winke“ Richtrezepturen der DDR-Tendenzfarben veröffentlicht wurden. Die „Wolfener Winke“ wurde zunächst von der Coloristischen Abteilung der VEB Farbenfabrik Wolfen und später nach der Umfirmierung vom VEB Chemiekombinat Bitterfeld herausgegeben. Sie wendete sich an Textilfärbereien und -veredelungsbetriebe. Zur Färbung von Wolle und Wollmischgeweben basieren die Richtrezepturen auf dem Farbstoffsortiment sogenannter Vegan-Farbstoffe. Dabei handelt es sich um substantive Farbstoffe auf Basis von Benzidin, die – zumindest sofern sie aus der Produktion der Farbenfabrik Wolfen stammten – unter diesem Namen in den Handel kamen. Das Sortiment der Vegan-Farbstoffe kam in Textilfärbereien der ehemaligen DDR häufig zum Einsatz, sodass von einer weiten Verbreitung dieser Farbstoffe auszugehen ist. In der bislang bekannten Literatur finden sich bisher keine Hinweise, ob das Farbstoffsortiment der Vegan-Farbstoffe Azofarbstoffe enthält, die krebserzeugende aromatische Amine freisetzen könnten. Aus der historischen Farbstoffsammlung hat die BG ETEM 19 Proben dieser Vegan-Farbstoffe, die seinerzeit zur Färbung der DDR-Tendenzfarben verwendet wurden, erhalten (Tabelle 32). Im Rahmen der im Folgenden dargestellten Untersuchungen des IFA wurde überprüft, welche der damaligen Vegan-Farbstoffe krebserzeugende Azofarbstoffe enthielten, um eine mögliche Einwirkung durch krebserzeugende Farbstoffe im Berufskrankheiten-Feststellungsverfahren zur BK-Nr. 1301 valide bewerten zu können.

Tabelle 32:
Durch BG ETEM und IFA untersuchte Veganfarbstoffe der DDR mit Probennummer

Nr.	Bezeichnung
1	Veganechtgelb 5G
2	Veganechtmarineblau GT 133 %
3	Veganechtscharlach G
4	Veganechtorange GLM
5	Veganechtgelb 2 RLM 200 %
6	Veganechtschwarz B 133 %
7	Veganechtrot B
8	Veganechtbraun RT
9	Veganechtblau FR
10	Veganechtbrillantgrün 5G 133 %
11	Veganechtgrau B
12	Veganechtgrün GLM
13	Veganechtbrillantblau G
14	Veganechtbordeaux BLM 133 %
15	Veganschwarz RW extra konz.
16	Veganbraun GA
17	Veganreinblau WA konz.
18	Vegangelb GAW extra konz.
19	Veganrot BW

Bei den Vegan-Farbstoffen ist bisher lediglich bekannt, dass sie auf Basis von Benzidin hergestellt wurden. Diese Information konnte bestätigt werden. In 11 der 19 untersuchten Proben konnte Benzidin oberhalb von 0,125 g/kg nachgewiesen werden. In weiteren fünf Proben konnte Benzidin zwar identifiziert, aber nicht quantifiziert werden. Darüber hinaus konnten in einigen Proben weitere krebserzeugende aromatische Amine bestimmt werden (**Tabelle 33** und **Tabelle 34**).

Die Ergebnisse zeigen, dass Vegan-Farbstoffe grundsätzlich als krebserzeugend anzusehen sind und dass sie auf Basis von Benzidin aufgebaut sind. Eine Zusammenstellung der in der DDR bzw. Osteuropa verwendeten Azofarbstoffe für die Textilindustrie enthält der erste Band des Kolorindex 80 [279].

Tabelle 33:
Ermittelte Konzentrationen der aromatischen Amine nach DIN EN 14362-1

Vegan-Farbstoff		Aminkonzentration in g/kg						
Nr.	Bezeichnung	4-Amino-diphenyl	Benzidin	2-Methoxy anilin	3,3-Dimetho-xybenzidin	3,3-Dime-thylbenzidin	p-Kresidin	Anilin
1	Veganechtgelb 5G	-	-	0,38	-	-	-	-
2	Veganechtmarinblau GT 133 %	2,00	28,5	-	-	-	-	0,29
3	Veganechtscharlach G	0,23	5,10	-	-	0,64	-	11,6
4	Veganechtorange GLM	-	-	-	-	-	-	-
5	Veganechtgelb 2 RLM 200 %	-	-	-	-	-	0,19	-
6	Veganechtschwarz B 133 %	-	0,50	-	-	-	-	0,32
7	Veganechtrot B	-	0,14	-	-	-	-	0,32
8	Veganechtbraun RT	1,50	40,9	-	-	-	-	-
9	Veganechtblau FR	-	-	-	-	-	-	0,15
10	Veganechtbrillantgrün 5G 133 %	-	-	-	-	-	-	-
11	Veganechtgrau B	-	-	-	-	-	-	0,28
12	Veganechtgrün GLM	-	0,26	-	0,20	-	-	-
13	Veganechtbrillantblau G	-	-	-	0,16	-	-	-
14	Veganechtbordo BLM 133 %	-	-	-	-	-	0,35	-
15	Veganschwarz RW extra konz.	0,54	16,2	-	-	-	2,20	13,6
16	Veganbraun GA	2,20	34,3	-	-	-	-	0,30
17	Veganreinblau WA konz.	-	0,77	-	35,6	-	-	-
18	Vegangelb GAW extra konz.	-	-	-	-	-	-	-
19	Veganrot BW	2,10	16,9	-	-	-	-	-

Tabelle 34:
Ermittelte Konzentrationen der aromatischen Amine nach reduktiver Azospaltung mit Zinn(II)chlorid/Salzsäure

Vegan-Farbstoff		Aminkonzentration in g/kg						
Nr.	Bezeichnung	4-Amino-diphenyl	Benzidin	2-Methoxy anilin	3,3-Dimetho-xybenzidin	3,3-Dime-thylbenzidin	p-Kresidin	Anilin
1	Veganechtgelb 5G	-	-	3,10	-	-	-	-
2	Veganechtmarinblau GT 133 %	2,00	7,70	-	-	-	-	-
3	Veganechtscharlach G	0,21	4,70	-	-	0,54	-	12,8
4	Veganechtorange GLM	-	-	-	-	-	-	-
5	Veganechtgelb 2 RLM 200 %	-	-	-	-	-	0,18	0,36
6	Veganechtschwarz B 133 %	-	1,00	-	-	-	-	1,08
7	Veganechtrot B	0,13	0,42	-	-	-	-	1,10
8	Veganechtbraun RT	0,98	2,00	-	-	-	-	0,17
9	Veganechtblau FR	-	-	-	-	-	-	8,40
10	Veganechtbrillantgrün 5G 133 %	-	-	0,85	-	-	-	1,10
11	Veganechtgrau B	-	0,15	-	-	-	-	0,60
12	Veganechtgrün GLM	-	0,30	-	0,14	-	-	-
13	Veganechtbrillantblau G	-	-	-	0,23	-	-	-
14	Veganechtbordo BLM 133 %	-	-	-	-	-	0,47	-
15	Veganschwarz RW extra konz.	0,36	3,80	-	-	-	2,60	15,6
16	Veganbraun GA	2,20	1,70	-	-	-	-	0,35
17	Veganreinblau WA konz.	0,14	0,78	-	55,3	-	-	-
18	Vegangelb GAW extra konz.	-	-	-	-	-	-	-
19	Veganrot BW	1,70	2,60	-	-	-	-	-

13.2 Textilreinigung/Kleiderfärberei

Hauptsächlich in den 1950er- und 1960er-Jahren (in der DDR bis 1990) wurden in Chemisch-Reinigungen auch gebrauchte, getragene Textilien auf- oder umgefärbt. Durch den steigenden Lebensstandard ist die Kleiderfärberei in den nachfolgenden Jahren immer mehr in den Hintergrund getreten.

Es wurde die große Palette der in der Textilindustrie eingesetzten Farbstoffe verwendet. Beim Abwiegen und Auflösen der Pulverfarbstoffe bestand eine inhalative Einwirkung durch Stäube der verarbeiteten Farbstoffe. Das Tragen von Persönlicher Schutzausrüstung (PSA) war in diesem Zeitraum nicht üblich. Der Farbansatz wurde nach dem Abwiegen in heißem Wasser aufgelöst und mit einem Stock umgerührt. Gefärbt wurde meist in offenen Kupferkesseln oder Edelstahlbehältern.

Manchmal war es notwendig, das Textilgut zunächst zu entfärben oder aufzuhellen. Die einfachste Methode des Aufhellens war das Abkochen mit Glaubersalz (Natriumsulfat). Ansonsten wurde das Abziehen von Färbungen durch oxydative Zerstörung des Farbstoffs mittels Chlorbleichlauge oder durch reduktives Abziehen mit Hydrosulfit (Natriumdithionit) erreicht. Bei Einwirkung von Natriumdithionit kann die Azogruppe von Azofarbstoffen gespalten werden, unter Freisetzung des aromatischen Amins.

13.3 Kürschnerhandwerk und Pelzveredlung

Ein Kürschner stellt Kleidungsstücke aus Fellen her. Zu den Aufgaben gehören die Auswahl und Vorbereitung der Felle, das Zuschneiden und Schneidern, Pflege und Reparatur sowie die Kundenberatung. Das Färben der Pelze gehört in der Regel nicht zu den Tätigkeiten eines Kürschners. Pelzveredlung ist die weitere Veränderung der Felle nach der Pelzzurichtung (kann aber auch den Begriff der Zurichtung miteinschließen). Die Veredlung der Haarseite kann auch das Färben beinhalten.

Der überwiegende Teil der Pelze wird nicht gefärbt, sondern im naturfarbenen Zustand weiterverarbeitet. Weniger attraktive Felle können jedoch durch Färbung an das Aussehen besserer Qualitäten angepasst werden. Durch eine Färbung können zudem modische Effekte erzielt werden.

Die Rauchwarenfärberei unterscheidet sich wesentlich von der Färbung von Textilfasern und wird üblicherweise als Kaltfärbeverfahren (Temperaturen von 25 °C bis 40 °C) durchgeführt, da viele Fellarten und das Leder der Felle hohe Färbetemperaturen nicht vertragen. Die älteste Methode war die Färbung mit pflanzlichen Extrakten. Die Färbung mit Blauholz wird teilweise heute noch praktiziert, um von Natur aus braunschwarze Felle zu schönen.

Der erste synthetische Pelzfarbstoff kam 1894 unter der Bezeichnung Ursol D auf den Markt. Es handelte sich um einen Oxidationsfarbstoff auf der Basis von p-Phenylendiamin. In einem Beitrag der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ aus dem Jahr 1914 wird die Zusammensetzung der Ursolprodukte als „Gemische, die Paraphenylendiamin und 2,4-Diamino-1-anisol und 2,4-Diamino-1-phenetol und noch verschiedene andere Amine, Phenole und Nitrokörper enthalten“, beschrieben [280]. Weiterhin kämen p-Amidodiphenylamin, o-Amidophenol und o-Amidoparanitranilin zur Anwendung.

In einer Publikation aus dem Jahr 1935 [281] werden folgende Chemikalien gelistet, die als Ursole Verwendung finden:

- Metaphenylendiamin,
- Paraphenylendiamin,
- Orthoaminophenol,
- Paraaminophenol,
- Metatoluylendiamin,
- Paraamidophenylendiamin,
- Amidooxyphenylendiamin,
- Diaminodiphenylamin,
- Orthoamidoparanitranilin,
- Paraamidoparanitranilin,
- Paraamidodiphenylamin,
- Paratoluylendiamin.

Diese Auflistung enthält keine krebserzeugenden aromatischen Amine der Kategorie 1A. Unter dem Sammelbegriff „Ursole“ (auch als Nakofarben bezeichnet) werden Oxidationsfarbstoffe zusammengefasst, die aus aromatischen Aminen, Aminophenolen und ähnlichen Verbindungen bestehen, die erst durch Oxidation (meist mit Wasserstoffperoxid) und unter Zusatz von Metallsalzen (sogenannte Beizen, wie Eisen- oder Kupfersulfat) im Haar gebildet werden. Die Metallsalze haben oxidative und katalytische Wirkung und beeinflussen wesentlich Farbton und Farbechtheit. Durch die Oxidation der Amine entstehen kompliziert zusammengesetzte chemische Verbindungen, die eigentlich farbgebenden Komponenten.

Das Färben erfolgt im Tunkverfahren (Eintauchen des gesamten Fells, wobei auch die Lederseite durchgefärbt wird) oder im Streichverfahren (Blenden), dem Auftrag mit Bürsten, wobei nur die Haarseite gefärbt wird. Zur

Erzielung einer guten Reibeechtheit ist nach dem Färben sorgfältiges Spülen erforderlich. Dadurch werden die noch unvollständig oxidierten löslichen Anteile und der mechanisch an den Haaren anhaftende überschüssige Farbstoff entfernt. Der auf dem Haar gebildete Farbstoff ist wasserunlöslich (als Farblack bezeichnet). Mit dieser weit verbreiteten Färbemethode werden schon bei niedrigen Temperaturen egale Pigmentfärbungen erzielt. Die Nuancen beschränken sich auf gedeckte Farben (schwarz, braun, grau, rötlich), wie sie die Haare der Pelztiere aufweisen. Manche Fellarten wurden mit Anilinschwarz gefärbt, das dem Haar hohen Glanz und hervorragende Echtheit verleiht. Es handelt sich um ein Pigment, das durch Oxidation von Anilin gewonnen wird. Das Anilin (als Hydrochlorid) wird auf dem Pelz oxidiert und dabei in das unlösliche Anilinschwarz überführt.

Leuchtende, brillante Farbtöne lassen sich mit Oxidationsfarbstoffen nicht erreichen. Für bunte lebhafte Töne (z. B. für Fellteppiche) fanden sogenannte „Anilinfarben“ Anwendung. Bei der Bezeichnung „Anilinfarben“, nicht zu verwechseln mit Anilinschwarz, handelt es sich nicht um eine chemisch eindeutig definierte Gruppe von Farbstoffen. Diese historische Bezeichnung wird oft als Sammelbegriff für synthetische Farbstoffe verwendet. Das Färben mit diesen Farbstoffen wird bei höherer Temperatur vorgenommen. Informationen zur Zusammensetzung der zum Färben von Pelzen eingesetzten „Anilinfarben“ liegen nicht vor.

Zum Korrigieren kleiner fehlerhafter Stellen oder zum Färben der Haut, um das Durchscheinen zu verhindern wurden bis in die 1980er-Jahre noch gelegentlich Farbpulver verwendet. Diese wurden in Spiritus aufgelöst und dann mit einem Pinsel aufgetragen. Die Tätigkeit war mit kleineren Hautverschmutzungen im Bereich der Hände verbunden. Informationen über die Zusammensetzung von in der Vergangenheit verwendeten Farbpulvern liegen nur vereinzelt vor. Die Analyse des Farbpulvers „Anilinfarbe schwarz“ der Herstellerfirma Espey ergab keinen Hinweis auf als krebserzeugend eingestufte aromatische Amine. Bei einem in der ehemaligen DDR von der Firma VEB Farbenchemie Quedlinburg hergestellten „Farbstoff nussbaumbraun/dunkel“ wurden nach Azospaltung die krebserzeugenden aromatischen Amine 4-Aminobiphenyl (ca. 700 mg/kg und 4-Amino-azobenzol (ca. 140 mg/kg) nachgewiesen.

13.4 Schuhbranche

Alle nachfolgend beschriebenen Sachverhalte betreffen grundsätzlich auch das Schuhmacherhandwerk bzw. die Orthopädietechnik, wobei auf Grund der manuellen Fertigung dort nur sehr geringe Stückzahlen gefertigt werden.

13.4.1 Schuhindustrie

In der Schuhindustrie wurden und werden schon immer bereits gegerbte und gefärbte Leder verarbeitet. Krebserzeugende aromatische Amine wurden hier zu keiner Zeit als Arbeitsstoffe verwendet. Es ist bekannt, dass Azofarbstoffe und Azopigmente auf der Basis krebserzeugender aromatischer Amine, speziell auf der Basis von Benzidin (K1A), bis 1971 in Deutschland und im europäischen Ausland hergestellt (siehe Kapitel 13.1.2) und auch bei der Lederfärbung eingesetzt wurden. Dabei ist der Anteil der tatsächlich mit Azofarbstoffen auf der Basis von Benzidin (andere Amine hatten keine praktische Bedeutung) gefärbten Leder nicht mehr ermittelbar und auch nicht abzuschätzen. Leder mit Farbstoffen auf der Basis von K1B-Aminen kamen vereinzelt weiter bis Anfang der 1990er-Jahre vor.

Die Tiefenfärbung von Leder erfolgt dabei vorzugsweise mit Farbstoffen. Die Farbigkeit der bei vielen Ledern aufgearbeiteten Deckschicht rührt dagegen tendenziell von Pigmenten her, da es hierbei um einen deckenden Farbauftrag geht. Farbpigmente sind nicht relevant, da sie nach aktuellem Kenntnisstand als nicht bioverfügbar gelten.

Im Zuschnitt werden Leder gestanzt oder geschnitten. Es entstehen Einzelteile für die Schuhfertigung. Dabei wird kein atembarer Lederstaub in messbaren Größenordnungen freigesetzt. Abgeschnittene Lederfasern sind durch den Fettanteil im Leder schwer und werden nicht aufgewirbelt. Daher besteht hier keine atembare Einwirkung durch Lederstaub. Bei der Handhabung besteht Hautkontakt zum Leder.

Beim Blenden (Färben) von Lederschnittkanten werden diese mit einem Schwämmchen am Stiel bzw. mit einem kleinen Pinsel mit einer wässrigen oder alkoholischen Farbe eingefärbt. Dabei besteht geringfügiger Hautkontakt an den Fingern zur Farbe. Frühere Recherchen zu Farben der Schuhindustrie der DDR ergaben, dass hier überwiegend physiologisch unbedenkliche Pigmente als Farbmittel zum Überfärben verwendet wurden. Sie bestehen bei Schuhfarben in den dominierenden Tönen Schwarz, Rot und Braun aus Carbon Black bzw. Eisenoxiden. Farbstoffe auf Basis der Krebs erzeugenden aromatischen Amine K1A und K1B konnten in keinem der bisher untersuchten Fälle identifiziert werden. Insofern ist durch das Blenden nicht von einer Einwirkung

krebserzeugender aromatischer Amine bzw. darauf basierender Azofarbstoffe auszugehen.

In den Bereichen Schuhbodenfertigung und Schuhmontage wurde und wird mit Klebstoffen und Verdünnern bzw. Lösungsmitteln zur Reinigung gearbeitet. Die Tendenz geht seit den 1990er-Jahren vermehrt zu wässrigen Mitteln. Weder lösungsmittelhaltige noch wasserbasierte Hilfsmittel der Schuhindustrie enthielten jemals krebserzeugende aromatische Amine.

Beim Glasen (auch Rauen) wird der Zwickeinschlag des Schuhbodens vor dem Aufarbeiten der Sohle geschliffen. Das am Schuhboden in Falten gelegte Oberleder wird dabei zu einer Fläche geschliffen. Auch werden Sohlenränder aus Leder teilweise zur Formgebung des Randes gefräst. Dabei wird trotz Absaugung vereinzelt atembarer Lederstaub in messbaren Größenordnungen freigesetzt [282].[16]

Im Finish wird der gebaute Schuh oberflächlich veredelt. Klebstoffreste werden überwiegend mechanisch entfernt (radiert), Sohlenränder werden abgewischt und es erfolgt häufig ein Spritzauftrag an einem abgesaugten Spritzstand (hier in der Regel als Spritzkabine bezeichnet). Dabei wird mit einer Spritzpistole ein Finish gesprüht. Dies ist oft farbloser Glanzfinish oder Wachs ohne Farbmittel, dunkler Shadow oder selten auch Farbe. Da es hierbei um die Erzeugung einer deckenden oder teiltransparenten Farbschicht an der Oberfläche geht, werden hier zur Farbgebung in der Regel unkritische Farbpigmente verwendet. Bei der Handhabung der Schuhe besteht Hautkontakt zu Leder.

Kontakt zu gefärbtem Leder

Im Rahmen einer Literaturstudie des damaligen Berufsgenossenschaftlichen Instituts für Arbeitsmedizin (BGFA, heute IPA) zur Hautgängigkeit von Azofarbmitteln (Azofarbstoffe und Azopigmente) wurden in Kapitel 3.3. „Metabolische Spaltung von Azofarbmitteln auf der Haut“ folgende Feststellungen getroffen:

„*Zusammenfassend muss aus den Ergebnissen gefolgert werden, dass sowohl hydrophile als auch lipophile Azofarbstoffe über die Haut aufgenommen werden können. Hydrophile Azofarbstoffe werden dabei relativ zu den lipophilen Azofarbstoffen zu einem größeren Anteil bereits auf der Haut bakteriell in aromatische Amine gespalten beziehungsweise zu polaren Metaboliten oxidiert, während lipophile Azofarbstoffe eher unverändert aufgenommen werden und erst in der Haut beziehungsweise Leber verstoffwechselt 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. Diese Literatur bezieht sich auf Untersuchungen an reinen Farbstoffen, nicht auf gefärbtes Material wie Leder. Bei Hautkontakt zu oder inhalativer Einwirkung von Lederstaub ist bei Tätigkeiten ab 1972 keine Einwirkung durch Azofarbstoffe auf der Basis eines krebserzeugenden aromatischen Amines im Sinne der BK 1301 (K1A) anzunehmen.*“ [65]

In den Jahren 2002 und 2003 wurden bei chemischen Analysen 39 Lederproben aus Deutschen Schuhfabriken auf krebserzeugende aromatische Amine untersucht. Bei keiner Lederprobe konnte nach reduktiver Spaltung ein krebserzeugendes aromatisches Amin nachgewiesen werden [283].

Bei einer Tätigkeit vor 1972 müsste bei der Handhabung von Leder (Hautkontakt) eine ausreichende Menge an Farbstoff abgelöst, durch die Haut aufgenommen und im Körper bzw. auf der Haut reduktiv gespalten werden und als Amin in den Körper aufgenommen werden. Da Leder nur bei mangelhafter Färbung abfärben, ist dieser Mechanismus eindeutig untergeordnet.

Bei einer Tätigkeit vor 1972 müsste bei einer Einwirkung durch Lederstaub eine entsprechende Lederstaubmenge aufgenommen, der Farbstoff abgelöst und im Verdauungstrakt reduktiv zum entsprechenden Amin gespalten werden. Dazu müsste in erheblichem Maße gefärbter Lederstaub eingeatmet bzw. oral aufgenommen (geschluckt) werden.

In beiden beschriebenen Fällen ist bei einer Tätigkeit vor 1972 von einer äußerst geringen Einwirkung auszugehen.

16 Messungen 2000-2002: 16 Betriebe; 27 Probennahmen auf A-Staub; 20 Werte < Bestimmungsgrenze von 0,25 mg/m³; sieben Werte zwischen 0,25 und 0,6 mg/m³ A-Staub.

14 Druckindustrie

14.1 Einleitung

In Veröffentlichungen werden auch Druckereien als Tätigkeitsbereiche genannt, die im Verdacht stehen, Ursache von Erkrankungen der Harnblase oder der ableitenden Harnwege zu sein [206, 284, 285]. 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.

14.2 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 [286].

Daneben gibt es pastöse bis dickflüssige Druckfarben, die im Buchdruck (einschließlich Zeitungshochdruck) und Offsetdruckverfahren (Bogen- und Rollenoffsetdruck) sowie im Endlosdruck Anwendung finden. Die Pigmente für den Vierfarbdruck entsprechen den zuvor genannten; für Schmuckfarben kommen weitere organische Buntpigmente zum Einsatz. Die Pigmente liegen in der Farbe umhüllt von Bindemitteln (Alkydharze, Öle, kolophoniummodifizierte Harze) vor [287].

Die Hersteller der Druckfarben haben 1995 in einer Selbstverpflichtung erklärt, dass Rohstoffe, die als giftig oder krebserzeugend gelten, in den Gemischen der Farben keine Verwendung finden [288]. 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.

14.2.1 Farbmittel im Bereich des Buch- und Offsetdrucks

Die in Buch- und Offsetfarben eingesetzten Farbmittel sind und waren nahezu ausnahmslos Pigmente. Einzige Ausnahme bilden die in der Vergangenheit zum Schönen von Schwarzfarben im Zeitungsdruck (Hochdruck) eingesetzten Farbstoffe Kristallviolett (C.I. Basic Violet 3, Triarylmethanfarbstoff), Nigrosin (Dibenzopyrazin) oder Viktoriablau-Base (Triarylmethanfarbstoff). Es handelt sich hierbei nicht um Azofarbstoffe. Mit zunehmender technologischer Entwicklung im Zeitungsdruck sind diese Stoffe wegen ihrer Neigung zum sogenannten Ausbluten und Wandern aus der Produktion verschwunden.

Die organischen Pigmente unterscheidet man je nach chemischem Aufbau der farbgebenden Systeme in verschiedene Pigmentklassen. Deren wichtigste sind im Bereich der Buch- und Offsetdruckfarben:

- Monoazound Disazo-Pigmente,
- polycylische 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 [Na6(Al6Si6O24)]SX sowie Eisenblaupigmente (zum Schönen von Schwarzfarben) und Farbruße in Verwendung. Für Spezialanwendungen kommen darüber hinaus Effektpigmente, Magnetpigmente etc. zur Anwendung.

14.2.2 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 Kapitel 10.4) 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 [289].

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 [290].

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 [291]. 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.

14.3 Pigmente in Druckfarben – Gesamtschau

Nicht jedes Pigment, das in Druckfarben verwendet wird, ist ein Azopigment. Zudem ist Azopigment nicht gleich Azopigment (hinsichtlich Struktur, Echtheit, etc.) und nicht jedes Azopigment wird auf der Basis krebserzeugender aromatischer Amine hergestellt.

Typische Vertreter von Azopigmenten in Druckfarben sind folgende.

- Monoazo-Pigmente:
  Pigment Yellow 1 (Hansa Yellow G), geringe Lösemittelechtheit 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) (DiarylGelb-Pigmente), bessere Lösemittelechtheiten 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, 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.

14.4 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 nach TRGS 905 [6]) wurden einige wenige

Pigmente hergestellt (siehe Abschnitt 7.2.6), von denen Pigment Red 7 auch im Druckfarbenbereich eingesetzt wurde [103, 292]. Unbekannt ist, in welchen Druckfarben. Es wurde Mitte der 1980erJahre 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 [288], 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) verwendet werden sowie keine löslichen Azofarbstoffe, die im Körper bioverfügbare krebserzeugende Amine der Kategorie 1A oder 1B gemäß Verordnung (EG) 1272/2008 (Anhang I) freisetzen können. 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 Abschnitt 3.7.2 und 3.7.3.

14.5 Gesetzliche Grundlagen für spezielle Anwendungen

In der europäischen Resolution AP (89) I vom 13. September 1989 [293] sind als Reinheitskriterien für Farbmittel, die zum Einfärben von Lebensmittelverpackungen verwendet werden, folgende Kriterien festgelegt: Der Gehalt an primären, nicht sulfonierten aromatischen Aminen, löslich in 1-molarer Salzsäure, muss kleiner 500 ppm sein (berechnet als Anilin). Für Benzidin, 2-Naphthylamin und 4-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 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 Farbmitteln 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 „verboten“ werden hierbei die Stoffe der Kategorien 1A und 1B verstanden), durften nur noch bis zum 31. März 1998 hergestellt und eingeführt sowie 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.

14.6 Echtheit und Stabilität von Pigmenten

14.6.1 Thermostabilität

Diarylpigmente können bei Temperaturen von 200 bis 240 °C in das Ausgangsamin 3,3′-Dichlorbenzidin (Kategorie 1B) gespalten werden [60]. Dies kann bei der Kunststoffeinfärbung zu Problemen führen (siehe Kapitel 3.7). Beim Bedrucken von Papier und Kunststoffen werden solche Temperaturen nicht erreicht, sodass die thermische Zersetzung der Diarylpigmente hier ausgeschlossen werden kann.

14.6.2 Lösemittelechtheit 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 Lösemittelechtheit des Pigments im jeweiligen Lösemittel wird nach Aufschlämmen 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 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 %), Ethylglykol (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.

14.7 Vorkommen aromatischer Amine in Hilfsstoffen in der Druckindustrie

14.7.1 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 [65].

14.7.2 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 Benzinkohlenwasserstoffe, Aceton oder Ethanol. Oft war den Gemischen auch ein Zusatz von meist 0,3 Gew.-% eines Alterungsschutzmittels für Gummi beigefügt. Hierbei handelte es sich oft, aber nicht immer, um N-Phenyl-2-naphthylamin (P2NA, 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 [294].

In Veröffentlichungen wird auch eine Verstoffwechselung (Dephenylierungsrate 0,5 bis 1 %) von in den Körper inhalativ (Staub) oder oral aufgenommenem P2NA zum krebserzeugendem 2-Naphthylamin beschrieben [295, 296]. Bisher ging man davon aus, dass P2NA nicht über die Haut aufgenommen werden kann [17, 297]. 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^2 · h) und eine kumulierte Menge von 0,8 µg/cm^2 nach 48 h bestimmt werden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass sich P2NA auch in der Haut anreichert [298]. 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 [13].

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 Einwirkungsende war im Blut der Tiere kein P2NA mehr vorhanden [299].

14.8 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 [65].

15 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.

15.1 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.

15.1.1 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 15.1.4 beschriebenen Verfahren. Im Folgenden wird auf die komplizierte Rechtslage eingegangen, die einer der Gründe dafür ist, dass es erst ab dem Jahr 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 wurde, 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 so weit, Übergangsregelungen für den Handel zu verlängern. Die Herstellung und der Import waren bis zum 31. März 1996 gestattet, der Abverkauf ab Lager war sogar bis zum 31. Dezember 1998 erlaubt [300]. 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 [301]. Neuere Untersuchungen zeigen einen Rückgang belasteter Leder [302 bis 304].

15.1.2 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. 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.

15.1.3 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 16.1 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 hochallergenen 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.

15.1.4 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 [305].

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.

15.1.5 Einwirkungsszenarien 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 und 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 Einwirkungen durch die jahrelange Tätigkeit an diesen Arbeitsplätzen akkumulieren.

Seit Ende der 1990er-Jahre hat die zunehmende Automatisierung früher typische Einwirkungsszenarien verändert und entschärft. So sind halboffene Spritzstände bei industrieller Produktion nicht mehr üblich und ein Prozessleitsystem kann die Dosierung von Farbstofflösungen vollautomatisch steuern.

15.2 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 (siehe Abschnitt 15.1.1) 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 11.2 näher beschrieben.

15.3 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 [306]. 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 [295]. Zur krebserzeugenden Wirkung von PBN selbst liegen Studien mit unterschiedlichen Ergebnissen vor [125, 307].

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 Kontaktekzeme bekannt [308].

Einwirkungen 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 Beschäftigte durch Hautkontakt oder Pulverstäube exponiert sein können. Beim Vulkanisieren (Gummi) oder der heißen Verarbeitung von Kunststoffmischungen (Extruder, Kalander) und der damit verbundenen Erhöhung des Dampfdrucks können diese Verbindungen in die Atemluft gelangen. Da für die Alterungsschutzmittel keine Grenzwerte festgelegt wurden, bleiben sie bei Messungen unberücksichtigt.

Zu den präventiven Maßnahmen für die Verwiegebereiche gehören unter anderem 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.

15.4 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 Mischeinwirkung durch Stäube vorliegt. Für alveolengängige und einatembare Stäube (A- und E-Staub) 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 Spitzeneinwirkung von 4 mg/m^3 festgestellt. Alle weiteren sechs Messergebnisse lagen unter den damaligen Grenzwerten für A-Staub (3 mg/m^3) und E-Staub (10 mg/m^3) bzw. unter der Nachweisgrenze.

Des Weiteren wurden Messungen für Anilin, p-Phenylendiamin und andere aromatische Amine durchgeführt, um eine mögliche Freisetzung dieser Verbindungen bei Heißbeschichtungen sowie aus Gummi- und Kunststoffprodukten zu überprüfen, wobei meist Werte unter der Nachweisgrenze gefunden wurden.

Die Analyse von Azofarbstoffen in Materialproben spielt im BK-Ermittlungsverfahren eine Rolle, wenn im Einzelfall die hergestellten Leder noch zur Verfügung stehen. Sie wird bei Leder in Anlehnung an DIN 53316 bzw. die neuere Norm CEN/ISO/TS 17234 durchgeführt.

16 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 sowie das Haarstyling (Cremen, Gelen, Haarspray). Über viele Jahrzehnte haben die dort Tätigen die eingesetzten Kosmetika nicht als gefährdende Substanzen wahrgenommen.

Bis in die 1970er-Jahre hinein bestand keine gesetzliche Regelung der Inhaltsstoffe in Friseurchemikalien. 1976 wurde erstmals eine europäische Kosmetikrichtlinie veröffentlicht [309]. Sie bildete die Grundlage der deutschen Kosmetikverordnung von 1977 [310]. Sie enthielt eine Liste von Stoffen, deren Einsatz in kosmetischen Mitteln verboten war und weitere Listen zugelassener Stoffe mit Verwendungsbeschränkung.

Gesetzliche Grundlage für das Inverkehrbringen kosmetischer Mittel in der DDR war das Lebensmittelgesetz von 1962 [311]. Körperpflegemittel wurden später aus dem Geltungsbereich genommen und über ein gesondertes Zulassungsverfahren geregelt [312]. Nach der Wiedervereinigung 1989 wurde die Kosmetikverordnung auch auf das Gebiet der DDR angewendet.

Seit 2009 werden die Anforderungen an kosmetische Mittel über die europaweit einheitliche Kosmetikverordnung geregelt [313]. Im Friseurhandwerk dürfen nur im Einklang mit der EU-Kosmetikverordnung befindliche Friseurkosmetika eingesetzt werden. Somit finden keine Tätigkeiten mit krebserzeugenden Stoffen der Kategorie 1A oder 1B statt [314].

16.1 Verwendung aromatischer Amine in Friseurchemikalien

Gesicherte Erkenntnisse über den Einsatz von aromatischen Aminen und deren Einsatzkonzentration in früheren Friseurprodukten liegen nicht 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 Styling-Produkten wie Pomade und Brillantine eingesetzt wurden. Die damals ermittelten Amine sind in **Tabelle 35** angegeben.

Benzidin (krebserzeugend Kategorie 1A) konnte in Pomaden und Brillantine enthalten sein. Die Herstellung von Benzidin und von Farbstoffen aus Benzidin wurde in der BRD 1971 eingestellt (siehe Kapitel 6.1.1). Erfahrungsgemäß waren Restbestände innerhalb eines Jahres in den Betrieben aufgebraucht. Spätestens seit Einführung der Kosmetikverordnung von 1977 durfte Benzidin nicht mehr beim Herstellen oder Behandeln von kosmetischen Mitteln verwendet werden.

Die „Datensammlung DDR-Produkte“ (siehe Kapitel 5.2) enthält keinerlei Einträge zu Friseurprodukten inklusive Styling-Produkten mit Benzidin als Komponente (von der BGW in Auftrag gegebene Recherche). In der DDR wurde die Herstellung von Benzidin 1969 eingestellt. Farbstoffe aus Benzidin wurden bis 1976 hergestellt (siehe Kapitel 6.1.1). 2 ,4-Diaminoanisol kam in der DDR in Augenbrauen- und Wimpernfarbe zum Einsatz (siehe Anhang 24.2).

Permanente (oxidative) Haarfarben stellen den größten Anteil aller Haarfärbemittel dar mit einem Marktanteil von 80 bis 90 % [315]. Diese oxidativen Haarfarben enthalten eine oder mehrere Farbvorstufen, die nach ihrer chemischen Beschaffenheit in Oxidationsbasen (Entwickler) und in Nuancierer (Kuppler) eingeteilt werden. Oxidationsbasen sind aromatische Verbindungen, die leicht oxidiert werden können. Dazu gehören z. B. p-Phenylendiamin, p-Aminophenol (CAS 123-30-8), o-Aminophenol (CAS 95-55-6) und zahlreiche andere Derivate. Auch bei den Nuancierern handelt es sich um aromatische Verbindungen, z. B. um m-Phenylendiaminderivate. Die genannten Amine sind nicht als krebserzeugend eingestuft. Die Kosmetikverordnung von 1977 legte die zulässige Höchstkonzentration bestimmter aromatischer Amine in Oxidationshaarfarben auf 6 bis 10 % fest. Weiterhin wurden einzelne aromatische Amine wie Benzidin durch die Kosmetikverordnung verboten. Entsprechende Regelungen in der DDR sind nicht bekannt.

Tabelle 35:
Aromatische Amine in (früheren) Friseurkosmetika und ihre Einstufung

Name (CAS-Nr.)	Einstufung als krebserzeugend		Ehemalige Verwendung
	CLP-Verordnung	TRGS 905 (AGS)	
Benzidin (92-87-5)	1A	-	Styling-Produkte (bis ca. 1972)
2,4-Diaminoanisol (615-05-4)	1B	-	Haarfärbemittel (bis ca. 1972)
2,4-Toluylendiamin (95-80-7)	1B	-	Haarfärbemittel (bis ca. 1975)
2-Nitro-p-phenylendiamin (5307-14-2)	-	2	Haarfärbemittel (Verwendungszeitraum nicht bekannt)
2-Nitro-4-aminophenol (119-34-6)	-	2	Haarfärbemittel (Verwendungszeitraum nicht bekannt)
p-Phenylendiamin (106-50-3)	-	-	Haarfärbemittel (noch in Verwendung)
m-Phenylendiamin (108-45-2)	-	-	Haarfärbemittel (bis 2006)

Über diese Stoffe hinaus wurden weitere aromatische Amine eingesetzt. Eine Charakterisierung von Haarfarben aus dem Jahre 1992 [316] führt toxikologische Daten zu 60 Haarfarben auf, darunter sehr viele aromatische Amine.

Aufgrund einer Studie von *Gago-Dominguez* et al. [317] aus dem Jahre 2001, die ein Blasenkrebsrisiko sowohl für die Konsumenten von Haarfärbemitteln als auch für langjährig im Friseurhandwerk Tätige 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 Consumer Safety (SCCS), gegeben ist. Im Rahmen dieser Sicherheitsbewertungsstrategie der EU reichte die Kosmetikindustrie die entsprechenden toxikologischen Dossiers für Haarfarben ein [318]. Hierunter befindet sich auch eine Reihe von aromatischen Aminen. Es soll eine Positivliste zulässiger Haarfarben entstehen.

Die Entscheidung für eine Verwendung von Haarfarben beruht demnach inzwischen auf ausführlichen toxikologischen Dossiers, sodass sie heute als gut untersuchte Substanzen gelten.

16.2 Arbeitstechnische Rahmenbedingungen und Einwirkung 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: Im Damenfach wurden mehr Haarfärbungen durchgeführt als im Herrenfach. Haarpomade wurde dagegen typischerweise im Herrenfach verwendet. Die Intensität des Umgangs variierte auch mit der Mode, da Änderungen des Haares (Färben, Blondieren, Wellen, Stylen) den Modetrends stark unterworfen sind.

Eine Studie von 2007 zur beruflichen Einwirkung von Friseuren gegenüber oxidativen Haarfarben [319] ging bei den untersuchten Probanden von ca. sechs Haarfärbungen je Tag aus. Die dort untersuchten Arbeitsschritte umfassten:

- Vorbereitung der Haarfarben, Färbung,
- Haarwäsche, Spülung, Conditioning,
- Haarschnitt, Trocknen (Fönen).

Die untersuchten Einwirkungswege umfassten sowohl den inhalativen als auch den dermalen Pfad. Nach der Studie, die sich auf die Analyse von 14C-modifiziertem p-Phenylendiamin (PPD, nicht krebserzeugend) bezog, fand nur während des ersten Arbeitsschrittes eine ganz geringfügige inhalative Einwirkung statt und über alle Arbeitsschritte eine dermale Einwirkung der Hände von 0,006 bis 0,15 µg PPD/cm². Die gesamte Aufnahme von PPD wurde aufgrund von biologischen Messdaten abgeschätzt auf weniger als 0,36 µg PPD/kg Körpergewicht und Arbeitstag. Die Autoren folgern daraus, dass die angewendeten Arbeitstechniken ausreichend vor lokalen oder systemischen Reaktionen schützen und die berufliche Einwirkung durch oxidative 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 Friseurtätigkeiten 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 Einwirkungen durch aromatische Amine mit krebserzeugenden Eigenschaften (siehe Tabelle 35) besonders relevant.

Bei einer weiteren jüngeren Untersuchung [320] des Instituts für Arbeits- und Sozialmedizin der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) Aachen wurden 50 Mitarbeitende aus 16 Friseursalons in der Region Aachen als Studienteilnehmende rekrutiert. Voraussetzung für die Teilnahme war die Abstinenz des persönlichen Gebrauchs 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 (CAS-Nr. 95-70-5) bezogen auf Kreatinin bestimmt. Beide Stoffe sind nicht als krebserzeugend K1A oder K1B eingestuft. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 36** 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 im Friseurhandwerk Tätigen 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 [321] 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 (unter anderem keine Benutzung von Handschuhen) in der Vergangenheit wesentlich höher und wegen der nicht auszuschließenden früheren Verwendung krebserzeugender aromatischer Amine kritischer gewesen sein.

Tabelle 36:
Innere Belastung von Tätigen im Friseurhandwerk durch p-Phenylendiamin (p-PDA) und 2,5-Toluylendiamin (2,5-TDA) gemessen im Urin (µg/g Kreatinin)

µg/g Kreatinin	im Friseurhandwerk Tätige (n = 50)	Kontrollgruppe (n = 19)
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

16.3 Bewertung der beruflichen Einwirkung durch Haarfarben

Seit den 1970er-Jahren stehen krebserzeugende 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* [322] 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 [323, 324].
- Friseure mit einer langjährig 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 Einwirkungsverhältnisse 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.

Publikationen von *Golka* et al. von 2021 [325] und 2022 [326] sowie von *Weistenhöfer* et al. [39] beziehen sich weiterhin auf diese Aussagen.

16.4 Vorgehensweise im Falle von Berufskrankheiten-Verfahren bei Tätigen im Friseurhandwerk

Wegen der langen Latenzzeit der Bildung menschlicher Blasenkarzinome nach einer chemischen Einwirkung werden auch heute noch Verdachtsanzeigen auf Vorliegen einer Berufskrankheit bei Blasenkarzinomen von Friseuren abgegeben. Aufgrund der beschriebenen toxikologischen und epidemiologischen Sachlage haben sich die Unfallversicherungsträger entschieden, folgende Kriterien für die Arbeitsanamnese anzuwenden:

- Es entspricht dem allgemein anerkannten Wissensstand, dass Kosmetika zur permanenten Haarfärbung oder Styling-Produkte vor 1977 Komponenten mit krebserzeugenden Eigenschaften enthalten konnten. Der konkrete Nachweis der Einwirkung durch ein spezifisches aromatisches Amin ist nicht erforderlich, weil das erhöhte berufliche Risiko epidemiologisch gesichert werden konnte.
- Es muss eine langjährige Einwirkung durch permanente Haarfarben oder Styling-Produkte vor 1977, in der Regel länger als zehn Jahre, vorgelegen haben.
- Abweichend von der Wissenschaftlichen Stellungnahme zur BK-Nr. 1301 [3] verwenden die Unfallversicherungsträger 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 1990 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 Einwirkung vor, kann grundsätzlich eine Anerkennung der Erkrankung als berufsbedingt erfolgen.

17 Feuerfestindustrie

17.1 Feuerfestmaterialien

Die Herstellung von Eisen, Stahl, Aluminium, Kupfer, weiteren Metallen und Metalllegierungen sowie 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 Verfugungsstoffe).

17.2 Produktion von Feuerfestmaterialien

Hersteller von Feuerfestmaterialien ist die Feuerfestindustrie. Ausgangsmaterialien sind stets anorganisch-mineralische Komponenten wie Magnesit, Dolomit oder Alumosilikate (Andalusit, Bauxit und Tonerde), die zunächst durch Brechen, Sieben und Mahlen mechanisch aufbereitet werden. Die zerkleinerten Gesteine werden einem Schmelz- oder Sinterungsprozess unterzogen. Beim Sintern des Dolomits oder Magnesits wird Kohlendioxid ausgetrieben und es verbleiben Calcium- und Magnesiumoxide in Form von Brocken, Pellets und dergleichen.

Zur Herstellung geformter Feuerfestmaterialien werden mineralische Komponenten verschiedener Korngrößen – mit oder ohne Zusatz eines Bindemittels – bei Raumtemperatur oder unter Erwärmung bei ca. 120 °C gemischt, in Formen gegeben und gepresst. Anschließend werden die geformten ungebrannten Rohmaterialien in Temperöfen bei Temperaturen zwischen 180 und 350 °C einer Wärmebehandlung unterzogen. Die Temperöfen (Wärmebehandlungsanlagen) werden mit heißer Luft indirekt beheizt. Temperöfen sind ihrerseits spezielle Öfen mit einer Ausmauerung aus feuerfesten Steinen (Schamotte). Als Bindemittel kommen Wasserglas, Steinkohlenteerpech, Steinkohlenteeröle, Petrolpech oder Kunstharze in Betracht. Der Bindemittelanteil liegt normalerweise bei 3 bis 5 %, teilweise 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.

17.3 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 unter anderem, dass die Stahlschmelze nicht an der Ausmauerung anhaftet. Kohlenstoffgebundene Feuerfestmaterialien sind in den für sie vorgesehenen Bereichen in der Regel widerstandsfähiger als Feuerfestmaterialien ohne Kohlenstoff und somit einem geringeren Verschleiß unterworfen. Kunstharzgebundene Feuerfestmaterialien können die kohlenstoffgebundenen Steine bei der Eisen- und Stahlherstellung nicht ersetzen.

Die Herstellung der teerpechgebundenen Feuerfeststeine verläuft ähnlich wie die Herstellung der Feuerfeststeine ohne Teer bzw. Teerpech. Die mineralischen Komponenten (Schmelz- oder Sintermagnesia, gesinterter Dolomit) werden in einer Aufheiztrommel vorgewärmt, im Heißmischer bei ca. 120 °C mit dem flüssigen oder verflüssigten Steinkohlenteer bzw. Steinkohlenteerpech gemischt, in Formen gegeben und gepresst. Steinkohlenteer und Steinkohlenteerpech haben die Funktion eines Bindemittels, d. h. die mineralischen Komponenten werden zusammengehalten. Zur Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes gibt man außerdem Grafit oder Ruß hinzu, ferner als

Antioxidantien Magnesium- oder Aluminiumpulver. Die gepressten Steine werden anschließend in Temperöfen bei 280 bis 350 °C getempert. Eine nicht oxidierende Atmosphäre ist hierbei unerlässlich. Die Steine bleiben etwa 18 Stunden im Ofen. Der Brennprozess ähnelt in gewisser Weise den Vorgängen, die bei einer Verkokung ablaufen. Es werden organische Komponenten freigesetzt. Zurück bleibt „Kohlenstoff“, der die mineralischen Bestandteile nach dem Brennen zusammenhält. Bis Anfang der 1970er-Jahre gab es bei der Produktion von teergebundenen Feuerfeststeinen keine Abluftreinigung. Die freiwerdenden 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.

18 Kunststofftechnik

Bei den in diesem Kapitel beschriebenen aromatischen Aminen handelt es sich nicht um relevante Stoffe im Sinne der BK-Nr. 1301 [1 bis 3].

18.1 Härter für Epoxidharze und Klebstoffe

4,4′-Diaminodiphenylmethan (4,4′-Methylendianilin, MDA, CAS-Nr. 101-77-9) ist ein leicht gelblicher Feststoff und weist bei Raumtemperatur einen vergleichsweise geringen Dampfdruck auf. Es handelt sich um ein krebserzeugendes aromatisches Amin der Kategorie 1B, das beim Aushärten des Harzes zu wasserunlöslichen Verbindungen umgesetzt wird und somit als solches nicht mehr vorliegt.

Mehr als 99 % des von der chemischen Industrie produzierten MDA dient als Zwischenprodukt zur Herstellung von 4,4′-Methylendiisocyanat (MDI) bzw. daraus hergestellten Polyurethanen. Nur ein geringer Anteil des MDA wird industriell als Härter für Epoxidharze und Klebstoffe oder andere Produkte verwendet (siehe Abschnitt 10.2, 10.12 und 12.1.4).

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 Einwirkungen durch MDA kommen kann [327]. 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 µg/m^3. Neben den Luftmessungen wurde ein Biomonitoring auf MDA im Urin durchgeführt. Dieses ergab im Mittel Urinkonzentrationen (Median 9,8 µg/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 Einwirkung) und der MDA-Konzentration im Urin [328] 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 µg/l), während das alleinige Tragen von Atemschutz nicht zu einer Belastungsreduktion (Median 9,3 µg/l) beitragen konnte.

18.2 Thermische Be- und Verarbeitung von Kunststoffen („Spritzgießen“)

Thermoplastische und duroplastische Kunststoffe werden unter anderem in Kunststoffspritzgießanlagen, im 3D-Druck oder bei der Laserbeschriftung be- und verarbeitet. Werden Kunststoffe erhitzt oder wirkt ein hoher Energieeintrag auf ihre Oberflächen, können gesundheitsschädliche Zersetzungsprodukte entstehen. Gegenüber diesen können Beschäftigte während ihrer Tätigkeiten über die Luft am Arbeitsplatz exponiert sein.

Welche Zersetzungsprodukte entstehen, ist abhängig vom eingesetzten Kunststoff und den darin enthaltenen Zusatzstoffen sowie der Verarbeitungstemperatur [329].

Bei der thermischen Zersetzung der gängigen Kunststoffe – die grundsätzlich aus Qualitätsgründen vermieden werden soll – werden keine aromatischen Amine frei.

Zur Einfärbung der Kunststoffe werden aus Gründen der Thermostabilität überwiegend anorganische oder organische Pigmente eingesetzt, die als nicht bioverfügbar gelten und demzufolge – wenn es sich um Azoverbindungen handelt – nicht in die ursprünglich eingesetzten Amine gespalten werden können.

Allerdings gibt es Hinweise, dass einzelne Diarypigmente bei Temperaturen über 240 °C Dichlorbenzidin abspalten können [330]. Dabei handelt es sich nicht um ein humankanzerogenes aromatisches Amin im Sinne der BK-Nr. 1301 (Einstufung K1B).

Weiterführende Informationen zu den Verfahren finden sich in der Literatur, u. a. im DGUV Regelwerk für die Kunststofftechnik [331 bis 335].

18.3 Dentaltechnik – Dentalkunststoffe

In der Dentaltechnik, in geringem Umfang auch in der Zahnheilkunde, werden Dentalkunststoffe (vor allem Acrylate) durch eine radikalische Polymerisation vernetzt. Dazu werden mehrere Komponenten (Präpolymerisat, Monomer-Lösung und ein Initiator als Radikalstarter) zusammengeführt. Die Initiatoren können in Selbsthärtende und Lichthärtende eingeteilt werden. Sie beeinflussen die Härte und die mechanisch-physikalischen Eigenschaften eines Komposits.

In den kalthärtenden Kunststoffen für die Kieferorthopädie (KFO-Kunststoffe) und in Zweikomponenten-Modellierkunststoffen kommen auch tertiäre Amine (etwa 1 % in der flüssigen Komponente) zum Einsatz. Sicherheitsdatenblätter weisen in den 2020er-Jahren folgende Amine aus:

- N,N-Dimethyl-p-toluidin (CAS 99-97-8),
- N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-p-toluidin (CAS 3077-12-1).

Auskünfte der Hersteller an die BG ETEM aus den 1990er- und frühen 2000er-Jahren weisen ebenfalls diese Inhaltsstoffe aus. Für die Zeit davor liegen keine konkreten Angaben vor. Es ist jedoch von den gleichen Stoffen auf Grund der unveränderten Technologie (Vernetzung) auszugehen.

Bei oraler Aufnahme von N,N-Dimethyl-p-toluidin wurden in Tierversuchen bei Ratten Leberkarzinome beobachtet [336].

Mit der 21. ATP zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (veröffentlicht am 5.1.2024) wurde N,N-Dimethyl-p-toluidin als K1B (H350) eingestuft.

Trotz der Einstufung in die Kategorie 1B ist N,N-Dimethyl-p-toluidin kein humankanzerogenes Amin im Sinne der BK-Nr. 1301.

N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-p-toluidin ist nicht als krebserzeugend eingestuft. Es handelt sich ebenfalls nicht um ein humankanzerogenes Amin im Sinne der BK-Nr. 1301.

19 Gastronomiebetriebe

Beschäftigte in der Gastronomie können sowohl in der Küche beim Braten, Frittieren oder Grillen von Speisen – unter anderem 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 sowie 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 (Heterocyclus) gehören diese Stoffe nicht zu den Aminen, die derzeit für die BK-Nr. 1301 relevant sind. Im zweiten Fall kann die Einwirkung durch Passivrauch – im englischen 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 [337]. 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 Einwirkung 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 [87, 90]. *Palmiotto* et al. fanden Summenkonzentrationen (ohne Anilin) aller untersuchten aromatischen Amine von 3 ng/m³ in einem Krankenhaus und bis zu 207 ng/m³ in einer Diskothek [90].

In einer Studie über Passivrauchbelastung von Beschäftigten in der Gastronomie wurden von *Hüner* et al. neben den typischen Luftinhaltsstoffen des Passivrauchs unter anderem auch verschiedene aromatische Amine erfasst [338]. Die Messstrategie war als reasonable worst case 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.

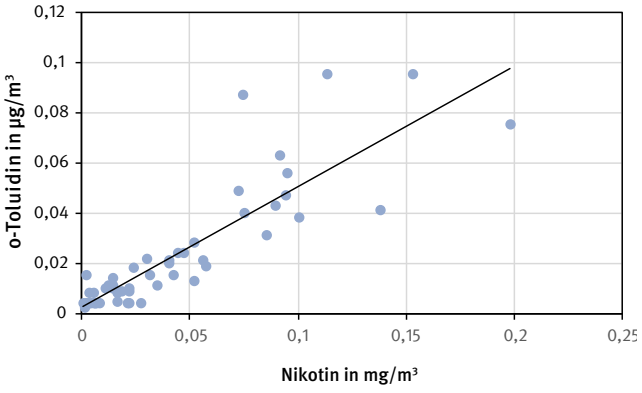
Ermittelt wurden die aromatischen Amine gemäß DGUV Information 213-583 [339], Verfahren 02 (siehe Tabelle 41). Hierbei wurden sie auf schwefelsaurem Filterpapier gebunden, im Alkalischen mit Toluol extrahiert und nach Derivatisierung mittels Gaschromatographie und massenselektiver Detektion quantifiziert.

Die ermittelten Luftkonzentrationen der aromatischen Amine standen in Einklang mit den Ergebnissen von *Palmiotto* et al. [90]. Von den nachgewiesenen aromatischen Aminen waren Toluidine, von denen das ortho-Isomer mit K1B eingestuft ist, der größte Anteil.

Dabei zeigten sowohl die Summe der Toluidin-Konzentrationen (R = 0,93) als auch die Konzentration des o-Toluidins allein (R = 0,87) gegenüber der Konzentration der Passivrauch-Leitkomponente Nikotin eine sehr gute bzw. gute Korrelation (**Abbildung 34**).

Dieser Zusammenhang erlaubt retrospektiv eine gute Einschätzung der Belastung mit aromatischen Aminen, wenn man die Nikotinbelastung kennt. Es bleibt festzuhalten, dass die Randbedingungen einer Passivraucheinwirkung 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 Rauchende einen erheblichen Einfluss auf die individuelle Passivrauchbelastung der Beschäftigten ausüben. Der K1A-Stoff 2-Naphthylamin war lediglich zweimal in sehr hoch passivrauchbelasteten Servicebereichen in einer Konzentration von 8 ng/m³ nachweisbar.

Abbildung 34:
Schichtmittelwerte für o-Toluidin in Abhängigkeit von den jeweiligen Schichtmittelwerten für Nikotin im Servicebereich gastronomischer Betriebe



20 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 19). Letztere sind tricyclische Verbindungen mit zwei bis vier Stickstoff-Atomen im Ringsystem, beispielsweise auf der Basis von Imidazol, Chinoxalin oder Carbazol (**Abbildung 35**). Vertreter dieser Stoffgruppe tragen häufig komplexe Namen, weswegen sie vereinfachend mit Kürzeln wie AαC, PhIP oder MeIQx versehen werden (**Abbildung 36**).

Im Tierversuch zeigten sie eine hohe mutagene und karzinogene Potenz, oft mit Leber oder Darm als Hauptzielorgan [340]. 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 Einwirkung durch aromatische Amine in Form von Farbstoffen 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 Abschnitt 20.2 (der Räucherprozess) sowie Abschnitt 20.3 (das Fasspichen) eingegangen. Die Belastung des Zigarettenrauchs mit aromatischen Aminen ist hinlänglich bekannt (siehe Kapitel 19).

Abbildung 35:
Strukturformel von Carbazol

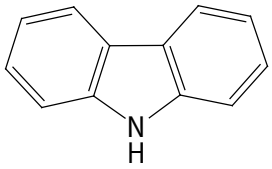
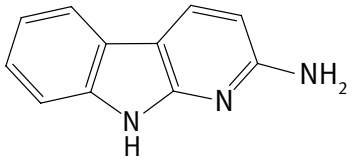
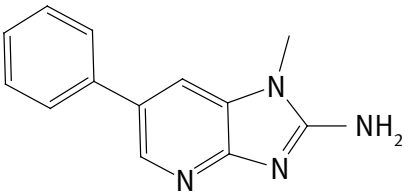


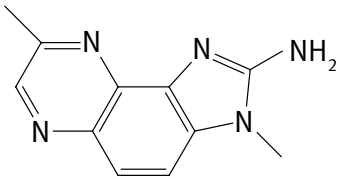
Abbildung 36:
Heterocyclische aromatische Amine



2-Amino-α-carbolin (AαC)



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 (MeIQx)

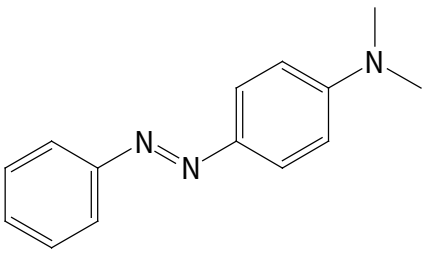
20.1 Verwendung von Azofarbstoffen

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 Lebensmittelfarbstoffen 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 [341]. 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 [342]. Ein prägendes Ereignis war der Nachweis der Karzinogenität des Farbstoffes Buttergelb (**Abbildung 37**) im Jahr 1937. Dieser Azofarbstoff, der zuvor zum Färben von Butter und Margarine verwendet worden war, wurde im darauffolgenden Jahr für Lebensmittel verboten [343]. Dieses Verbot wurde ca. 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“ [343].

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 [343].

Abbildung 37:
Strukturformel von Buttergelb

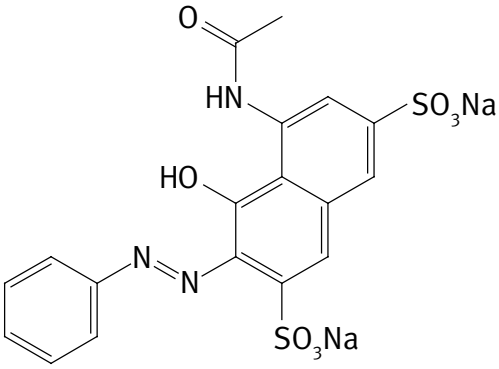


Folgende in Deutschland duldbare Azofarbstoffe, deren Prüfung noch nicht abgeschlossen bzw. noch nicht ausreichend erfolgt war, wurden genannt: Tartrazin, Echtgelb extra, Chryosin S (die freie Säure des Resorcingelb, E 103), Gelborange S, Orange GGN (α-Naphtholorange E 111), Cochenillerot NEU, Scharlach GN (E 125), Azorubin, Amaranth, Echtrot E (Naphtholrot GR), Ponceau 6R (E 126) und Brilliantschwarz BN. Dies sind fast ausnahmslos Farbstoffe, die noch über Jahrzehnte bzw. 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“ [343].

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 [344].

Noch weitere 30 Jahre war in der EU der Azofarbstoff Rot 2G unter der Nummer E 128 (**Abbildung 38**) 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 [345]. Vorangegangen war eine Neubewertung der Lebensmittelfarbstoffe durch die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA: European Food Safety Authority).

Abbildung 38:
Strukturformel des Farbstoffes Rot 2G (E 128)

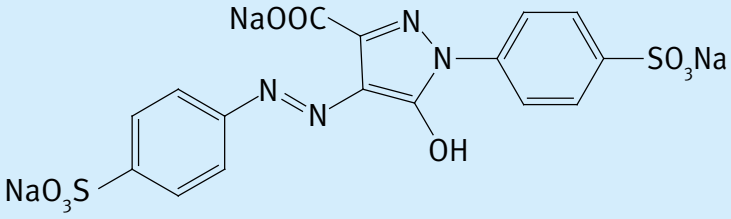
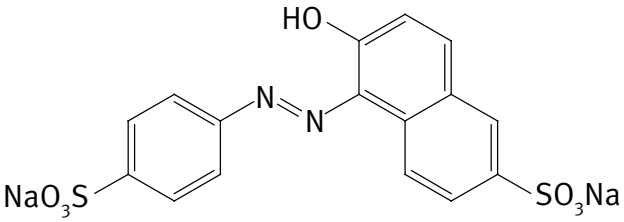
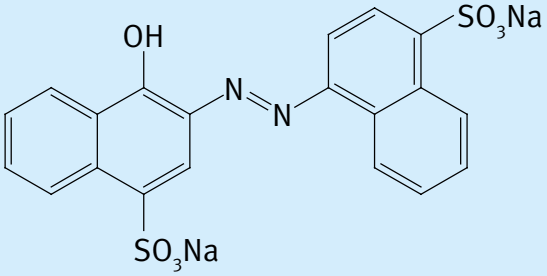
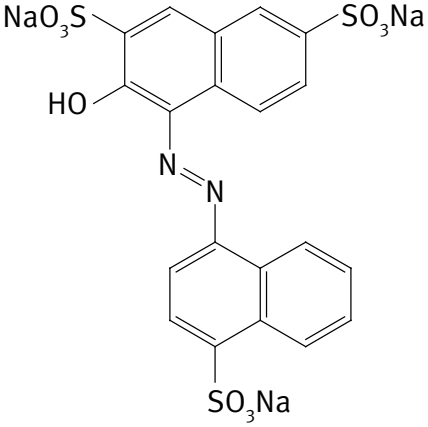


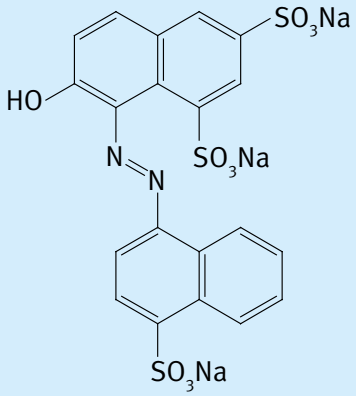
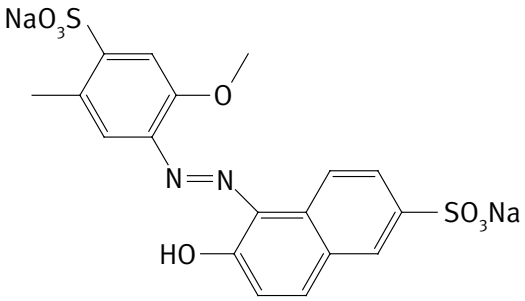
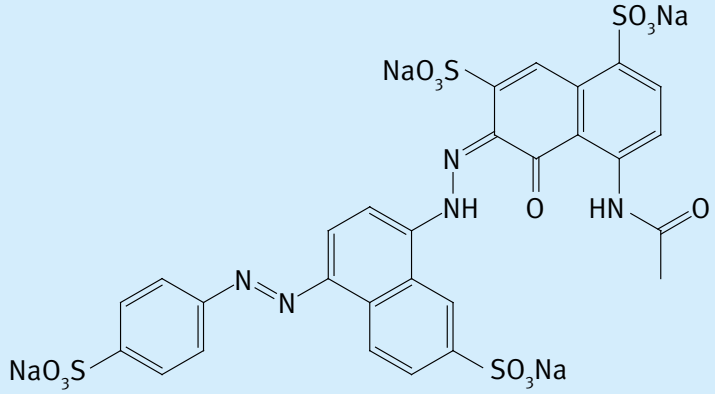
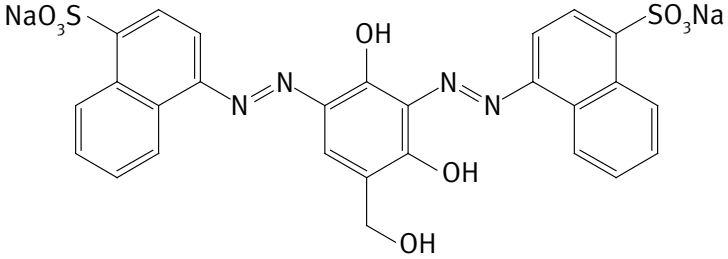
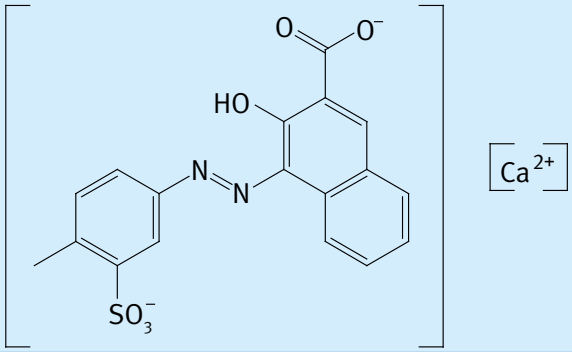
Derzeit sind gemäß europäischem Lebensmittelrecht neun Azofarbstoffe als Lebensmittelzusatzstoffe in Deutschland zugelassen [346]. Wie der **Tabelle 37** zu entnehmen ist, zeigen die Azofarbstoffe, die für den menschlichen Verzehr geeignet sind, hydrophile Eigenschaften; dies wird durch polare Sulfonsäure-, 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-Nr. 1301 abspalten können, sind also spätestens seit 1956 in Lebensmitteln verboten [343]. 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 37:
Name, E-Nummer und Strukturformel der in Deutschland als Lebensmittelzusatzstoffe zugelassenen Azofarbstoffe

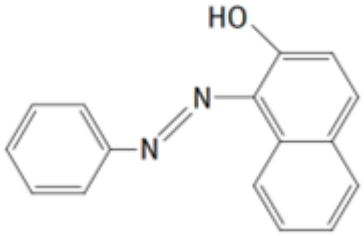
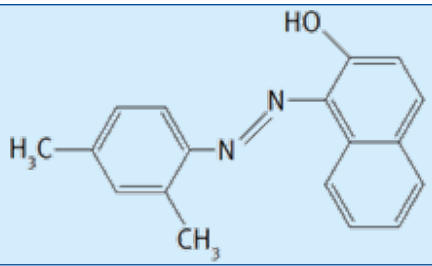
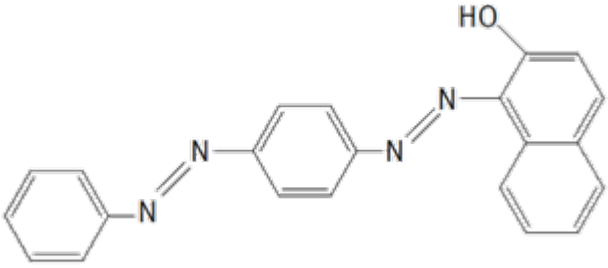
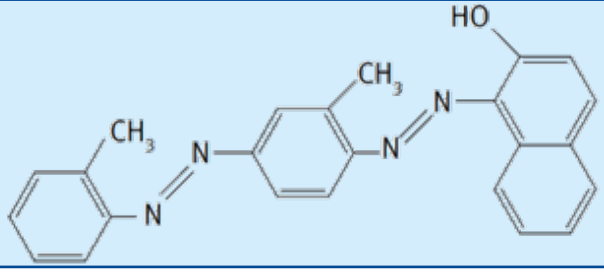
E-Nummer	Name	Farbe	Strukturformel
E 102	Tartrazin	gelb	
E 110	Gelborange S	orange	
E 122	Azrubin	rot	
E 123	Amaranth	rot	

E-Nummer	Name	Farbe	Strukturformel
E 124	Cochenillerot A	rot	
E 129	Allurarot AC	rot	
E 151	Brilliantschwarz BN	schwarz	
E155	Braun HT	braun	
E 180	Litholrubin BK	rot	

Jedoch gab es insbesondere Anfang des 21. Jahrhunderts zahlreiche Fälle in der EU, bei denen aus Drittländern importierte Lebensmittel gefunden wurden, die genau jene verbotenen Farbstoffe enthielten, die nach oraler Aufnahme zu krebserzeugenden aromatischen Aminen umgewandelt werden können. Es handelte sich dabei vor allem um Sudanfarbstoffe, die in Lebensmitteln verboten, aber dessen ungeachtet zur Färbung von Paprika- und Chilipulver sowie weiteren Gewürzmischungen verwendet wurden [347]. 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 [348]. Ein Jahr später wurde die Untersuchung der Verfälschungen auf Kurkuma und Palmöl ausgedehnt [349]. 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 [350].

In Deutschland wurden in den 2000er-Jahren die höchsten Kontaminationen an aromatischen Aminen ermittelt. Dabei wurden am häufigsten die Sudanfarbstoffe I und IV, meist im unteren ppm-Bereich, in seltenen Fällen jedoch bis zu 500 mg/kg (Sudan I) bzw. 30 mg/kg (Sudan IV) in Gewürzpulvern nachgewiesen [350]. Eine diesbezüglich bedingte berufliche Einwirkung durch Sudanfarbstoffe, insbesondere den o-Toluidin-Abspalter Sudan IV – also ein Azofarbstoff im Sinne der BK-Nr. 1301 (**Tabelle 38**) –, wäre bei der Lebensmittelherstellung im Einzelfall zu prüfen.

Tabelle 38:
Name, abgespaltenes Amin und Strukturformel der nach [348] und [349] zu untersuchenden Azofarbstoffe

Name	Abspaltung von	Strukturformel
Sudan I	Anilin	
Sudan II	2,4-Dimethylanilin	
Sudan III	4-Aminoazobenzol	
Sudan IV	o-Toluidin	

20.2 Der Räucherprozess

Damit bei Verbrennungsvorgängen oder pyrolytischen Prozessen überhaupt Amine entstehen können, müssen im Ausgangsmaterial hinreichende Mengen an Stickstoff vorliegen. Dies ist z. B. beim Tabakblatt gegeben, das unter anderem aufgrund des Gehaltes an Chlorophyll und diversen Zellbestandteilen wie Proteinen reichlich Stickstoff enthält. Folglich finden sich im Tabakrauch eine ganze Reihe von Stickstoffverbindungen – unter anderem auch aromatische Amine [340]. Demgegenüber weist das beim Prozess des Räucherns eingesetzte Ausgangsmaterial Holz einen Stickstoffgehalt von weniger als 1 % auf [351], 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 [352]. 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/m^3 nachgewiesen werden [353].

20.3 Das Fasspichen

Das sogenannte Fasspichen beschreibt eine jahrhundertealte 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 [354]. 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 Brauereipechs konnten keine aromatischen Amine nachgewiesen werden [355].

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 [356]. 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 [357].

21 Pflanzenschutzmittel

21.1 Allgemeines

Entwicklung des Pflanzenschutzes

Das Thema Pflanzenschutz beschäftigt die Menschheit schon sehr lange. Bereits vor 4 500 Jahren wendeten die Sumerer Schwefel an, um Insekten und Milben von Feldern und Vorräten fernzuhalten. Im Römischen Reich waren unter anderem pflanzliche Pestizidextrakte und Klebefallen bekannt. Zudem kamen in der Zeit des Altertums auch Arsen- und Schwermetallverbindungen im Zusammenhang mit dem Pflanzenschutz zur Anwendung.

Die Herausbildung der Phytopathologie, also der Lehre von den Pflanzenkrankheiten auf wissenschaftlicher Basis, lässt sich in etwa auf das 18. Jahrhundert zurückführen. Mit Beginn des 20. Jahrhunderts hatte sich parallel zu den fortschreitenden naturwissenschaftlichen Erkenntnissen auch der chemische Pflanzenschutz etabliert, anfänglich vor allem mit anorganischen Chemikalien wie Schwefel- und Kupferverbindungen. Im Laufe der Zeit wurden diese durch organische Verbindungen ergänzt.

Das komplexe Thema „Pflanzenschutz“ umfasst neben der Pflanzenhygiene (z. B. Standortwahl, Nährstoff- und Wasserversorgung) auch chemische, physikalische und biologische Pflanzenschutzmaßnahmen und ist insbesondere in den Bereichen Landwirtschaft, Gartenbau und Forstwirtschaft von wesentlicher Bedeutung.

Chemische Pflanzenschutzmittel

Chemische Pflanzenschutzmittel (PSM) – häufig auch als Pestizide bezeichnet – nehmen bei der Bekämpfung von Schaderregern eine dominierende Rolle ein. Je nach Verwendungszweck erfolgt eine Untergliederung der Mittel, z. B. in Herbizide (Bekämpfung von Unkräutern), Insektizide (Bekämpfung schädlicher Insekten) und Fungizide (Bekämpfung pilzlicher Krankheitserreger). Ein chemisches Pflanzenschutzmittel (Handelspräparat) besteht in der Regel aus mehreren Komponenten: dem Wirkstoff bzw. den Wirkstoffen und den Beistoffen. Letztere sind z. B. Trägersubstanzen, Netzmittel, Haftmittel oder Lösungsmittel. Lösungsmittel können z. B. Wasser, Alkohole oder Lösungsmittel auf Kohlenwasserstoffbasis sein. Die Zusammensetzung eines Pflanzenschutzmittels aus Wirk- und Beistoffen wird als „Formulierung“ bezeichnet. Die Ausbringung von chemischen Pflanzenschutzmitteln erfolgt z. B. im Bereich Landwirtschaft oder Gartenbau mehrheitlich in Form einer sogenannten „Spritzbrühe“ (Pflanzenschutzmittelkonzentrat vermischt mit Wasser, wodurch das Konzentrat in der Regel sehr stark verdünnt wird) mittels Pflanzenschutzspritze. Pflanzenschutzmittel unterliegen in Deutschland einer Zulassungspflicht (BRD seit 1968, DDR seit 1953).

21.2 Chemische Pflanzenschutzmittel und aromatische Amine

Innerhalb der BRD sowie der ehemaligen DDR finden sich in einigen chemischen Pflanzenschutzmitteln aromatische Amine teilweise als Wirkstoffe oder Strukturbestandteile eingesetzter Wirkstoffe. Das betrifft zum Beispiel die Wirkstoffe Phenmedipham und Chloridazon. Bei den Wirkstoffen/Strukturbestandteilen handelt es sich jedoch nicht um aromatische Amine der Kategorie „krebserzeugend 1A oder 1B“ nach CLP-Verordnung.

„In Bezug auf aromatische Amine im Sinne der BK-Nr. 1301 (Benzidin, 2-Naphthylamin, 4-Aminobiphenyl, 4-Chlor-o-toluidin und o-Toluidin) ist festzustellen, dass diese nach aktuellem Kenntnisstand in zugelassenen Pflanzenschutzmitteln nicht enthalten sind und auch nicht enthalten waren (BRD und DDR).“ [358]

Eine Ausnahme bilden die sogenannten Winterspritzmittel (Insektizide/Ovizide) auf Steinkohlenteerölbasis, z. B. Obstbaumkarbolineum emulgiert (Anwendung als Emulsionskonzentrat mit Wasser verdünnt). Eine breitere Anwendung dieser Mittel auf Teerölbasis erfolgte bis in den Zeitraum der 1960er-Jahre. In den Jahren danach war der Einsatz zunehmend rückläufig und hat etwa seit Anfang der 1990er-Jahre keine Relevanz mehr.

Steinkohlenteerölprodukte enthalten die BK-Nr. 1301-relevanten krebserzeugenden aromatischen Amine 2-Naphthylamin, 4-Aminobiphenyl und o-Toluidin.

Anmerkung: Zur Wirkungsverstärkung oder Verstärkung anderer pestizider Eigenschaften von Pflanzenschutzmitteln gibt es sogenannte Zusatzstoffe, die den Pflanzenschutzmitteln (z. B. Tankmischungen) vor der Anwendung beigegeben werden. Diese Zusatzstoffe gehören nicht zur Stoffgruppe der Pflanzenschutzmittel. Zusatzstoffe mit Farbstoffen als sog. Mischungspartner für Saatgutbeizen sind im Einzelfall auf mögliche Farbstoffverunreinigungen durch das Vorhandensein aromatischer Amine im Sinne der BK-Nr. 1301 zu prüfen.

22 Labortätigkeiten

22.1 Allgemeines

Im Rahmen von Forschungs-, Entwicklungs- sowie Analysetätigkeiten, zur Qualitätssicherung und zu Ausbildungszwecken werden in Laboratorien Tätigkeiten mit krebserzeugenden aromatischen Aminen im Sinne einer BK-Nr. 1301 ausgeführt sowie mit Azofarbstoffen, aus denen entsprechende Amine freigesetzt werden können. Die genannten Stoffe werden im Labor in der Regel in geringen Mengen (Milligramm- bis Gramm-Bereich) eingesetzt. In Laboratorien kann davon ausgegangen werden, dass keine hohe Einwirkung durch Gefahrstoffe vorliegt, wenn fachkundiges und zuverlässiges Personal Tätigkeiten mit Gefahrstoffen nach dem Stand der Technik und nach den Vorgaben der TRGS 526 „Laboratorien“ unter Einhaltung der laborüblichen Bedingungen (siehe Abschnitt 3.3.3 der TRGS 526) ausführt. Nach Abschnitt 5.1.7 der TRGS 526 sind Arbeiten mit CMR[17]-Stoffen der Kategorie 1A und 1B grundsätzlich in einem geschlossenen System durchzuführen. Als geschlossenes System im Sinne dieser TRGS gelten z. B.:

- im geschlossenen Abzug aufgestellte, nicht offen betriebene Apparaturen,
- Vakuumapparaturen,
- Glovebox,
- Apparaturen mit dichten Verbindungen, bei denen alle Öffnungen an ein wirksames Abluftsystem angeschlossen sind.

Darüber hinaus sah die BGR 120/GUV-Richtlinie 16.17 „Richtlinie für Laboratorien“ in ihrer Ausgabe vom April 1983 bereits vor, dass Arbeiten mit krebserzeugenden Stoffen in bestimmungsgemäß betriebenen Abzügen durchgeführt werden müssen.

Sofern Tätigkeiten mit krebserzeugenden aromatischen Aminen oder Azofarbstoffen, aus denen krebserzeugende aromatische Amine abgespalten werden können, im geschlossenen System durchgeführt werden, kann eine inhalative Einwirkung durch krebserzeugende aromatische Amine im Sinne einer BK-Nr. 1301 ausgeschlossen werden. Werden Arbeiten mit krebserzeugenden aromatischen Aminen bzw. Azofarbstoffen, aus denen solche Amine abgespalten werden können, nicht in geschlossenen Systemen durchgeführt, kann bei Tätigkeiten, bei denen sich Stäube, Dämpfe oder Aerosole bilden können, eine inhalative Einwirkung durch krebserzeugende aromatische Amine nicht ausgeschlossen werden. Zu diesen Tätigkeiten können insbesondere Wiege- sowie Be-, Ab- und Umfülltätigkeiten gezählt werden. Gloveboxen, Sicherheitswerkbänke oder Sicherheitswägekabinen stellen zum Abwiegen krebserzeugender Feststoffe aktuell den Stand der Technik dar. Bei Arbeiten in diesen Geräten kann bei ordnungsgemäßer Verwendung eine inhalative Einwirkung durch krebserzeugende aromatische Amine ausgeschlossen werden.

Grundsätzlich kann eine geringe dermale Einwirkung durch krebserzeugende aromatische Amine bei Labortätigkeiten (z. B. bei Umfüll- oder Abfüllarbeiten, Wägearbeiten) nicht ausgeschlossen werden. Hier ist in der Regel von kleinflächigem Hautkontakt durch Spritzer und einer kurzen Einwirkungsdauer (< 5 Minuten) auszugehen. Durch Verwendung geeigneter Um- und Abfüllhilfen für flüssige Stoffe (z. B. Trichter, Pipetten, Dispenser) sowie durch das Tragen geeigneter Schutzhandschuhe – wenn im Ergebnis der Gefährdungsbeurteilung erforderlich – kann ein Hautkontakt gegenüber krebserzeugenden aromatischen Aminen vermieden bzw. verringert werden. Ein Hautkontakt kann auch bei Arbeiten in Gloveboxen ausgeschlossen werden, wenn das Handschuhmaterial einen geeigneten Schutz vor krebserzeugenden aromatischen Aminen bietet.

Da eine inhalative Gefährdung bei Labortätigkeiten mit laborüblichen Mengen unter Einhaltung der Anforderungen der TRGS 526 nicht vorliegt, ist eine Aufnahme der Beschäftigten in das Expositionsverzeichnis nach der TRGS 410 nicht notwendig – es sei denn, die Gefährdungsbeurteilung gemäß TRGS 401 ergibt eine dermale Gefährdung durch Hautkontakt mit hautresorptiven krebserzeugenden oder keimzellmutagenen Gefahrstoffen.

Grundsätzlich ist zu ermitteln, ob die Reagenzien der individuell angewendeten Synthese- bzw. Analysemethode krebserzeugende aromatische Amine oder Azofarbstoffe enthalten bzw. enthielten oder entsprechende Amine freigesetzt werden können. Im Folgenden werden die wesentlichen Beispiele für Labortätigkeiten mit krebserzeugenden aromatischen Aminen beschrieben. Die Liste der Tätigkeiten ist nicht abschließend.

Für bestimmte krebserzeugende aromatische Amine wie 2-Napththylamin, 4-Aminobiphenyl und Benzidin sowie 4-Chlor-o-Toluidin galten Herstellungs- und Verwendungsbeschränkungen nach GefStoffV seit 1986 (aktuell § 16 i. V. m. Nr. 2 und Nr. 6 des Anhang II GefStoffV), in der ehemaligen DDR seit 1989 (siehe Abschnitt 4.1.5). Von den Regelungen ausgenommen sind aber Verwendungen für

17 Unter CMR (cancerogen mutagen reprotoxic) versteht man krebserzeugende, erbgutverändernde und fruchtbarkeitsgefährdende Stoffe der Kategorie 1 und 2 (siehe GHS-Verordnung, Band II, Anhang 1).

Forschungs-, Analyse- und wissenschaftliche Lehrzwecke. Der Bezug dieser Stoffe über Händler in Deutschland oder über den internationalen Handel war weiterhin möglich.

22.2 Tätigkeiten in der Qualitäts- und Wareneingangskontrolle

22.2.1 Einwirkung BK-relevanter[18] aromatischer Amine

Qualitätskontrolle in der Industrie

Bis zum Herstellungs- und Verwendungsverbot für die aromatischen Amine 4-Amino-biphenyl, Benzidin und 2-Naphthylamin in Deutschland sind diese Amine in Betrieben der chemischen Industrie hergestellt und unter anderem zu Azofarbstoffen weiterverarbeitet worden. Die Azofarbstoffe wiederum kamen in verschiedenen Branchen zum Einsatz (siehe Kapitel 7), z. B. zur Herstellung von Farben, zum Färben von Textilien, Mineralölprodukten, Kosmetika oder auch Lebensmitteln. Beispielsweise sind in der Gummiindustrie krebserzeugende aromatische Amine selbst oder Verbindungen, die krebserzeugende aromatische Amine als Verunreinigung enthielten bzw. die solche Amine abspalten können, als Additive in Gummimischungen zum Einsatz gekommen (siehe Kapitel 8).

Zur Qualitätssicherung wurden die als Rohstoffe eingesetzten krebserzeugenden aromatischen Amine bzw. die Azofarbstoffe einer Wareneingangskontrolle unterzogen. In der Gummiindustrie in den 1950er- und 1960er-Jahren sowie allgemein in klein- und mittelständischen Unternehmen sind häufig keine Wareneingangskontrollen durchgeführt worden. Großbetriebe verfügen dagegen über eigene Qualitätskontrolllabore, in denen sowohl Wareneingangskontrollen der Rohstoffe als auch die Qualitätskontrolle der Produkte – als Inprozesskontrolle oder als Endkontrolle – stattfinden.

Die Probenentnahme aus den angelieferten Gebinden, den Produktionsanlagen bzw. den verpackten/abgefüllten Endprodukten gehört in der Regel nicht zu den Aufgaben der Laborbeschäftigten, sondern wird von den Beschäftigten der Logistik (Warenannahme, Versand) und der Produktion durchgeführt. Bei der Probennahme sowohl flüssiger als auch fester Stoffe können in der Regel die Freisetzung von Dämpfen, Aerosolen oder Stäuben durch den Einsatz geeigneter Probenahmesysteme vermieden werden, sodass nur bei nicht ordnungsgemäßem Betrieb oder bei einer Störung der Probenahmesysteme eine kurzzeitige inhalative Einwirkung gegenüber krebserzeugenden aromatischen Aminen oder Verbindungen, aus denen krebserzeugende aromatische Amine freigesetzt werden können, nicht ausgeschlossen werden kann. Geeignete Schutzhandschuhe wurden bei der Probenahme in der chemischen Industrie erst ab Ende der 1970er-, Anfang der 1980er-Jahre konsequent getragen, sodass insbesondere bis zu diesem Zeitraum bei der Entnahme von flüssigen Proben eine kurzzeitige und kleinflächige dermale Einwirkung (im Sinne der TRGS 401) durch Flüssigkeitsspritzer nicht ausgeschlossen werden kann. Bis in die 1980er-Jahre war es in der chemischen Industrie üblich, gezogene Proben in offenen Eimern zu transportieren, sodass auch beim Transport die Möglichkeit einer kleinflächigen dermalen Einwirkung durch Flüssigkeitsspritzer bestand.

In Großbetrieben erfolgt die Vor- bzw. Aufbereitung der Proben in den Qualitätskontrolllaboren, die bereits seit den 1960er-Jahren mit Laborabzügen ausgestattet waren, sodass beim Arbeiten im Abzug grundsätzlich eine inhalative Einwirkung durch krebserzeugende aromatische Amine im Sinne der BK-Nr. 1301 oder Azofarbstoffen, aus denen solche Amine freigesetzt werden können, ausgeschlossen werden kann. Oftmals wurden Arbeiten im Abzug aber bei geöffnetem Frontschieber durchgeführt, sodass eine geringe inhalative Einwirkung bei der Vor- und Aufbereitung der Proben nicht ausgeschlossen werden kann. Erst ab Mitte der 1980er-Jahre haben die Vorgesetzten konsequent darauf geachtet, dass Tätigkeiten mit krebserzeugenden Stoffen im Abzug bei geschlossenem Frontschieber durchgeführt werden. In klein- und mittelständischen Laboren fanden und finden solche Qualitätskontrollen bis heute unmittelbar an Arbeitsplätzen im Produktionsbereich – teilweise ohne geeignete Absaugung – statt. Bei der Freisetzung von Stäuben oder Aerosolen kann daher von einer inhalativen Einwirkung ausgegangen werden. Ebenso kann eine kurzzeitige und kleinflächige dermale Einwirkung durch Flüssigkeitsspritzer bei der Vor- und Aufbereitung von Proben im Sinne der TRGS 401 nicht ausgeschlossen werden.

Expositionsdaten zur inhalativen Einwirkung durch krebserzeugende aromatische Amine bei der Wareneingangskontrolle sowie der Qualitätskontrolle liegen nicht vor.

Qualitätskontrolle im Apothekenlabor

Im Apothekenlaboratorium führt pharmazeutisch-technisches Assistenz-Personal (PTA) chemische Untersuchungen wie Identitätsprüfungen gemäß Apothekenbetriebsordnung durch. Dabei können Chemikalien aus dem

18 Verweis auf die aufgeführten Stoffe gemäß der Stellungnahme des ÄSVB bzw. BMAS vom 12.09.2016

Reagenziensatz zum Einsatz kommen. In der Rezeptur dürfen nur Ausgangsstoffe verwendet werden, deren ordnungsgemäße Qualität festgestellt ist. Sofern die Qualität durch ein Prüfzertifikat bereits nachgewiesen ist, muss in der Apotheke dennoch mindestens die Identität festgestellt werden. Benzidin gehörte bis 2012 zu dem hierfür vorrätig zu haltenden Reagenziensatz. Analysen mit Benzidin wurden in öffentlichen Apotheken nur im Bedarfsfall durchgeführt, in der Vergangenheit nicht immer unter dem Abzug. Seit in Kraft treten der vierten Änderungsverordnung der Apothekenbetriebsordnung im Juni 2012 entscheidet der Apotheker/die Apothekerin, welche Prüfmittel notwendig sind. Der Reagenziensatz ist heute nicht mehr verpflichtend, ist aber zum Teil noch in den Beständen der Apotheken zu finden. Nach Angaben von Apothekerinnen und Apothekern, die ab 1995 tätig waren, wurde Benzidin in ihrer Tätigkeitszeit nicht mehr eingesetzt.

Für Identitätsprüfungen werden standardisierte Verfahren genutzt. Seit etwa 2000 sind nasschemische Analysen weitgehend durch physikalische Methoden, in größeren Apotheken durch Nahinfrarot-Spektrometer, ersetzt. Die verwendeten Arbeitsmittel und Einwirkungsmöglichkeiten sind vergleichbar mit denen im medizinischen Labor (siehe Abschnitt 22.7). Apothekerinnen und Apotheker fertigen auch individuelle Rezepturarzneimittel an. Eine Rezepturherstellung mit Benzidin oder anderen BK-relevanten aromatischen Aminen und Azofarbstoffen ist nicht bekannt. Die Verwendung von Kongorot (CAS-Nr. 573-58-0) hat in der Pharmazie keine praktische Bedeutung [359].

Es sind einzelne nasschemische Analysen mit Benzidin bis in die 1990er-Jahre möglich gewesen. Eine dermale Einwirkung durch gelegentliche Spritzer der Benzidinlösung auf die Haut oder durch gelegentliche Spritzer oder Benzidinpartikel auf Arbeitsflächen war möglich. In Krankenhausapotheken werden abweichend hiervon zum Teil Reagenzien hergestellt und analytische Untersuchungen durchgeführt.

22.3 Tätigkeiten in Prüflaboratorien

22.3.1 Einwirkung BK-relevanter[19] aromatischer Amine

In europäischen und deutschen Rechtsvorschriften wird für bestimmte Verbraucherprodukte, die häufig mit der Haut in Kontakt kommen, geregelt, ob und welche aromatischen Amine bzw. Azofarbstoffe, aus denen solche Amine abgespalten werden können, in diesen Produkten verwendet werden dürfen. So dürfen z. B. in Textil- und Ledererzeugnissen Azofarbstoffe, die durch reduktive Spaltung einer oder mehrerer Azogruppen krebserzeugende aromatische Amine im Sinne der BK-Nr. 1301 in Konzentrationen > 30 mg/kg (0,003 Gew.-%) im Fertigerzeugnis oder in gefärbten Teilen davon freisetzen können, nicht verwendet werden (siehe Eintrag Nr. 43 im Anhang XVII der REACH-Verordnung, zuvor geregelt in der EU-Richtlinie 2002/61/EG). In Deutschland existieren bereits seit 1986 entsprechende Verwendungsverbote für Benzidin, 4-Aminobiphenyl, 2-Naphthylamin und 4-Chlor-o-toluidin (siehe Kapitel 4). Insbesondere entsprechende Produkte aus dem Nicht-EU-Ausland können bis heute krebserzeugende aromatische Amine im Sinne einer BK-Nr. 1301 oder Azofarbstoffe, aus denen solche Amine freigesetzt werden können, enthalten.

Sowohl in gewerblichen als auch in staatlichen Prüflaboratorien werden daher entsprechende Untersuchungen der oben genannten Produkte auf krebserzeugende aromatische Amine durchgeführt. Die Durchführung der Prüfungen erfolgt nach definierten Prüfvorschriften (in der Regel Normen). Im Folgenden werden exemplarisch die Prüfung von Textilerzeugnissen nach der Normenreihe DIN EN ISO 14362 sowie für Ledererzeugnisse nach der Normenreihe DIN EN ISO 17234 beschrieben.

Prüfung von Textilerzeugnissen

Die farbige Messprobe aus dem textilen Erzeugnis wird entweder mit der Methode mit Farbstoffextraktion für Dispersionsfarbstoffe oder mit der Methode der direkten Reduktion für die anderen Farbstoffklassen (Pigmente und/oder Farbstoffe) geprüft [360]. Bei der Methode für Dispersionsfarbstoffe wird der Farbstoff im ersten Schritt aus der Faser im Dampfraum mittels Xylol unter Rückfluss extrahiert. Der erhaltene Extrakt wird eingeengt, in Methanol aufgenommen und anschließend zur reduktiven Spaltung in ein Reaktionsgefäß mit einer Lösung von Natriumdithionit in einer wässrigen Citrat-Pufferlösung (pH = 6) bei 70 °C überführt.

Beim Verfahren für nicht extrahierbare Farbstoffklassen wird die Messprobe mit Natriumdithionit in einer wässrigen Citrat-Pufferlösung (pH = 6) bei 70 °C in einem geschlossenen Gefäß behandelt. Durch Extraktion mit Kieselgursäulen werden die freigesetzten Amine in eine tert-Butylmethylether-Phase überführt, die anschließend fast bis zur Trockne eingeengt wird. Der erhaltene Rückstand wird in einem für den Nachweis und die Bestimmung mittels chromatographischer Verfahren geeigneten Lösemittel aufgenommen (siehe Anhang A der

19 Verweis auf die aufgeführten Stoffe gemäß der Stellungnahme des ÄSVB bzw. BMAS vom 12.09.2016

DIN EN ISO 14362-1). Zum Nachweis der Amine können gemäß der Norm die folgenden Methoden verwendet werden:

- Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Diodenarraydetektor (HPLC-DAD) oder massenselektivem Detektor (HPLC-MS),
- Kapillargaschromatographie mit einem massenselektiven Detektor (GC-MS),
- Kapillarelektrophorese mit einem Diodenarraydetektor (CE-DAD).
- qualitativ mit Dünnschichtchromatographie (DC).

Prüfung von Ledererzeugnissen

Zur Prüfung von Ledererzeugnissen auf krebserzeugende aromatische Amine wird die gemahlene oder geschnittene Lederprobe nach dem Entfetten bei 70 °C in einem geschlossenen System mit Natriumdithionit in einer wässrigen Pufferlösung (pH-Wert 6) behandelt [361]. Anschließend werden die freigesetzten aromatischen Amine wiederum durch Flüssig-Flüssig-Extraktion unter Anwendung von Kieselgursäulen in eine tert-Butylmethylether-Phase überführt. Der erhaltene Extrakt wird im Rotationsverdampfer bei 50 °C unter Vakuum aufkonzentriert. Der Rückstand wird in Abhängigkeit von dem zum Nachweis der Amine angewendeten Verfahren in einem geeigneten Lösemittel (Acetonitril, tert-Butylmethylether oder Methanol) gelöst. Die Konzentration der Amine im Analyten liegt in der Regel bei < 1 mg/ml. Zum Nachweis der aromatischen Amine können die auch bei der Prüfung von Textilerzeugnissen genannten Methoden verwendet werden.

Grundsätzlich ist bei den Prüfverfahren eine Einwirkung durch krebserzeugende aromatische Amine erst nach der reduktiven Spaltung mit Natriumdithionit möglich. Die einzelnen Schritte der Probenvorbereitung finden in geschlossenen Gefäßen bzw. geschlossenen Apparaturen/Geräten (Extraktionsapparatur, Rotationsverdampfer) statt. Die Konzentration der Amine im Analyten liegt in der Regel bei < 1 mg/ml. Beim Umfüllen der Lösungen, die freie Amine enthalten, kann es infolge von Verspritzen oder Verschütten zu einer kurzzeitigen und kleinflächigen dermalen Einwirkung der Hände kommen, wenn bei diesen Tätigkeiten keine geeigneten Schutzhandschuhe getragen werden. Eine dermale Einwirkung durch krebserzeugende aromatische Amine im Sinne der BK-Nr. 1301 kann durch die Verwendung von Pipetten vermieden werden. Beim Pipettieren können beim Ausdrücken der Flüssigkeit geringe Mengen an Aerosolen gebildet werden, sodass hierbei eine geringe inhalative Einwirkung angenommen werden kann, wenn die Tätigkeit außerhalb eines Abzugs oder einer vergleichbaren Einrichtung durchgeführt wird.

Zudem werden Stamm- bzw. Kalibrierlösungen im Konzentrationsbereich zwischen 2 und 300 µg/ml zur Überprüfung und Kalibrierung der Methoden verwendet. Das Einwiegen weniger Milligramm fester aromatischer Amine erfolgt aufgrund der pulvrigen Konsistenz in der Regel nicht im Abzug, sondern auf der Laborbank. Eine geringe inhalative und dermale Einwirkung durch krebserzeugende aromatische Amine kann hierbei nicht ausgeschlossen werden.

Prüfung von Friseurchemikalien

Bis Mitte der 1970er-Jahre konnten in Haarfärbemitteln und Styling-Produkten die krebserzeugenden aromatischen Amine Benzidin, 2,4-Diaminoanisol und 2,4-Diaminotoluol verwendet werden (siehe Kapitel 16).

22.3.2 Einwirkung weiterer, nicht BK-relevanter aromatischer Amine

Prüfung von Textil- und Ledererzeugnissen

Neben Azofarbstoffen, die die fünf BK-relevanten krebserzeugenden aromatischen Amine abspalten können, wurden zum Einfärben von Textil- und Ledererzeugnissen zahlreiche weitere Azofarbstoffe verwendet, die krebserzeugende aromatische Amine der Kategorie 1B (z. B. 4-Chloranilin, 3,3‘-Dimethylbenzidin oder 4-Aminoazobenzol) freisetzen können. Diese Farbstoffe unterliegen aber ebenfalls den Verwendungsbeschränkungen nach dem Eintrag 43 in Anhang XVII der REACH-Verordnung. Die Prüfmethoden für Azofarbstoffe, die krebserzeugende aromatische Amine freisetzen können, sind bereits in Abschnitt 22.5.1 beschrieben worden.

Prüfung von Lebensmitteln und Pharmazeutika

Die Verwendung von krebserzeugenden Stoffen der Kategorien 1A und 1B in Lebensmitteln ist grundsätzlich gemäß den relevanten europäischen und nationalen Vorschriften verboten (siehe Kapitel 20). Als Farbmittel in Lebensmitteln sind spätestens seit 1956 nur Azofarbstoffe auf Basis nicht krebserzeugender aromatischer Amine (z. B. Sulfanilsäure, 4-Aminonaphthalinsulfonsäure) erlaubt. Laut der Arzneimittelfarbstoffverordnung dürfen zum Färben von Arzneimitteln nur Farbmittel verwendet werden, die in der EU gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1333/2008 über Lebensmittelzusatzstoffe zum Färben von Lebensmitteln zugelassen sind. Eine Einwirkung durch krebserzeugende aromatische Amine kann daher bei der Prüfung von Lebensmitteln/Arzneimitteln ausgeschlossen werden.

Prüfung von Kosmetika

Mit Inkrafttreten der EU-Kosmetikrichtlinie RL 76/768/EWG ist die Verwendung BK-relevanter und bestimmter

Azofarbstoffe, die diese Amine abspalten können, in Kosmetika verboten bzw. beschränkt. Zu den Azofarbstoffen, die unter bestimmten Voraussetzungen in Kosmetikprodukten enthalten sein durften, zählten z. B. Sudanrot G, Sudan III, Corcein Scharlach und Acid Orange 24. Aus diesen Azofarbstoffen können die nicht BK-relevanten krebserzeugenden Amine o-Anisidin, 4-Aminoazobenzol oder 2,4-Dimethylanilin freigesetzt werden. Üblicherweise werden die einzelnen Schritte der Probenvorbereitung in geschlossenen Apparaturen bzw. Gefäßen durchgeführt, sodass hier eine Einwirkung durch die genannten Amine nicht gegeben ist. Wie bei der Prüfung der Textil- bzw. Ledererzeugnisse beschrieben, kann eine geringe inhalative oder dermale Einwirkung bei Umfülltätigkeiten der Probenlösungen (nach der reduktiven Spaltung) sowie beim Herstellen der Stamm- und Kalibrierlösungen der oben genannten Amine nicht ausgeschlossen werden.

22.4 Tätigkeiten mit Azofarbstoffen als Indikator in der Analytik

22.4.1 Einwirkung BK-relevanter[20] aromatischer Amine

Die Azobrücke in den Azofarbstoffen kann in Abhängigkeit vom pH-Wert in protonierter oder deprotonierter Form vorliegen. Damit ist eine Verschiebung der Farbtiefe verbunden. Azofarbstoffe werden deshalb auch als Säure-Base-Indikatoren eingesetzt. Als Indikator bei pH-Titrationen wird Kongorot eingesetzt, aus dem das krebserzeugende Benzidin abgespalten werden kann. Bei der Titration werden der Probenlösung sehr geringe Mengen des Indikators bzw. der Indikatorlösung hinzugefügt. Früher wurden die Indikatorlösungen (z. B. 1%ige wässrige Lösung) selbst hergestellt. Aufgrund des hohen Luftzugs im Abzug erfolgt das Abwiegen des Azofarbstoffs zur Herstellung der Indikatorlösungen in der Regel auf der Laborbank. Heute werden käuflich zu erwerbende Indikatorlösungen eingesetzt. Bei der Zugabe der Indikatorlösung zur Probenlösung mittels Pipette kann es beim Ausdrücken der Pipette zur Aerosolbildung kommen. Beim Herstellen und Zugeben der Indikatorlösung kann daher eine sehr geringe inhalative Einwirkung durch Aerosolbildung nicht ausgeschlossen werden, wenn diese auf der Laborbank erfolgt. Eine geringe dermale Einwirkung der Hände durch Flüssigkeitsspritzer ist unwahrscheinlich, aber nicht ausgeschlossen.

22.4.2 Einwirkung weiterer, nicht BK-relevanter aromatischer Amine

Weitere Beispiele für Säure-Base-Indikatoren sind Methylrot (Metabolit: Anthranilsäure), Methylorange (Metabolit: Sulfanilsäure) und Alizaringelb R (Metabolit: 4-Nitroanilin). Die genannten Metaboliten sind nicht als krebserzeugend eingestuft. Darüber hinaus können entsprechend funktionalisierte Azofarbstoffe auch als Redox-Indikatoren Verwendung finden. Beim Abwiegen der aromatischen Amine sowie beim Ansetzen der Stammlösungen kann eine geringere inhalative sowie dermale Einwirkung nicht ausgeschlossen werden, die jedoch nicht BK-relevant ist.

22.5 Tätigkeiten in Forschungs- und Entwicklungslaboren

22.5.1 Einwirkung BK-relevanter[20] aromatischer Amine

Azofarbstoffe stellten und stellen weiterhin eine wichtige Klasse von Farbstoffen dar. Zur Entwicklung neuer Azofarbstoffe oder auch neuen Farbrezepturen sind nicht nur in der chemischen Industrie Forschungstätigkeiten mit krebserzeugenden aromatischen Aminen durchgeführt worden. Forschungstätigkeiten waren von den in der Gefahrstoffverordnung festgelegten Herstellungs- und Verwendungsverboten für bestimmte krebserzeugende aromatische Amine ausgenommen. De facto werden bestimmte krebserzeugende aromatische Amine bereits seit den 1950er- bzw. 1960er-Jahren in Deutschland nicht mehr hergestellt (siehe Kapitel 6) und daher auch nicht für die Entwicklung neuer Azofarbstoffe verwendet. Auch die Regulierung der Verwendung von Azofarbstoffen in Verbraucherprodukten führte dazu, dass vermehrt an Azofarbstoffen geforscht wurde, die nicht auf krebserzeugenden aromatischen Aminen im Sinne der BK-Nr. 1301 basieren. Eine Ausnahme bilden die Amine 4-Chlortoluidin und o-Toluidin. So hat beispielsweise die Fa. BASF bis in die 1970er-Jahre o-Toluidin zur Entwicklung und Herstellung von Azofarbstoffen verwendet. In den Forschungslaboratorien bestand eine Schutzbrillen-Tragepflicht. Abzüge für die Durchführung von Labortätigkeiten waren ausreichend vorhanden. Diazotierungen aromatischer Amine wurden zumindest ab Anfang 1970 im Abzug durchgeführt. Nach Vernichtung des überschüssigen Nitrits wurden die anschließenden Kupplungsfarbstoffe mitunter am Seitentisch synthetisiert. Die Herstellung der Farbstoffe, einschließlich der Metallisierung oder

20 Verweis auf die aufgeführten Stoffe gemäß der Stellungnahme des ÄSVB bzw. BMAS vom 12.09.2016

Anlagerung, fanden in Wasser bei erhöhter Temperatur im Abzug statt. Das Abwiegen kleinster Mengen fand häufig auf Analysenwaagen außerhalb der Abzüge statt, da sonst die Waagen keinen Stillstand erreichten. Eine Handschuh-Tragepflicht war damals nur für den Umgang mit Säuren und Laugen vorgeschrieben.

22.6 Labortätigkeiten im Rahmen der Berufs- und Hochschulausbildung

Sowohl in der Berufs- als auch in der Hochschulausbildung in zahlreichen naturwissenschaftlichen Ausbildungszweigen (unter anderem Chemie, Biologie, Pharmazie) gehört das Erlernen präparativer und analytischer Techniken zur Herstellung und Identifikation von Stoffen zum Ausbildungsinhalt. Im Rahmen von mehrwöchigen Praktika synthetisieren die Auszubildenden bzw. Studierenden z. B. Azofarbstoffe oder führen Versuche durch, bei denen krebserzeugende aromatische Amine als Edukte verwendet bzw. hergestellt werden.

Berufsausbildung

Laut Ausbildungsverordnung [362] gehört unter anderem das Erlernen und Durchführen analytischer und präparativer Arbeiten zu den Ausbildungsinhalten eines Chemielaboranten. Zu den Ausbildungsinhalten des Chemikanten (früher: Chemiefacharbeiter) gehört insbesondere das Erlernen von Verfahren zur Probenahme und zur Probenvorbereitung sowie von betriebsüblichen Analyseverfahren [363]. Allgemeine Angaben zu einer Einwirkung durch krebserzeugende aromatische Amine im Rahmen einer Ausbildung zum Chemielaboranten oder Chemikanten lassen sich nicht treffen. Insbesondere in Großunternehmen der chemischen Industrie war es üblich, dass zunächst ein Teil der Ausbildung zentral erfolgte und die Auszubildenden danach in die Betriebe am Standort wechselten. Bei den Betrieben konnte es sich um Labore (Forschungs-, Betriebs- oder Qualitätskontrolllabore, Labore der Anwendungstechnik), Technika oder Produktionsbetriebe handeln. Sofern die Auszubildenden in Laboren tätig waren, konnten auch die in diesem Kapitel beschriebenen Tätigkeiten mit krebserzeugenden aromatischen Aminen zu ihren Aufgaben gehören. In zentralen Ausbildungslaboratorien waren in der Regel Abzüge vorhanden, in denen Tätigkeiten mit krebserzeugenden Stoffen durchgeführt werden konnten. Sofern nicht ausreichend Abzüge vorhanden waren, fanden Arbeiten mit krebserzeugenden Stoffen außerhalb des Abzugs auf den Laborbänken statt. Es ist zu beachten, dass bei der Ausbildung Jugendlicher nach den Bestimmungen des Jugendarbeitsschutzgesetzes Tätigkeiten mit krebserzeugenden Stoffen nur von den Auszubildenden durchgeführt werden dürfen, wenn dies zur Erreichung der Ausbildungsziele notwendig ist.

Es ist im Einzelfall zu ermitteln, ob Auszubildende in naturwissenschaftlichen Ausbildungsberufen – dazu zählen neben den bereits genannten Berufen unter anderem auch Chemischtechnische Assistenten (CTA), Pharmazeutischtechnische Assistenten (PTA), Biologie- oder Lacklaboranten oder Pharmakanten – Tätigkeiten ausgeübt haben, bei denen eine inhalative oder dermale Einwirkung durch BK-relevante krebserzeugende aromatische Amine vorgelegen hat.

22.6.1 Einwirkung BK-relevanter[21] aromatischer Amine

Hochschulausbildung

Erst mit der Novellierung der Gefahrstoffverordnung im Jahr 1988 gelten die Regelungen dieser Verordnung auch für Studierende an den Hochschulen. In der Folge wurde die TRGS 451 „Umgang mit Gefahrstoffen im Hochschulbereich“ erarbeitet und 1991 verabschiedet, deren Regelungen nach Aufhebung der Technischen Regel in das berufsgenossenschaftliche Regelwerk (zunächst als GUV 19.17, später als GUV SR 2005) überführt wurden. Diese sahen für besonders gefährliche krebserzeugende Gefahrstoffe (heutige Einstufung als K1A und K1B) Expositionsverbote vor. Zu diesen Stoffen zählten die aromatischen Amine 4-Aminodiphenyl, Benzidin und 2-Naphthylamin (einschließlich deren Salze). Danach hatte das Arbeiten mit diesen Stoffen in Abzügen zu erfolgen, die dem Stand der Technik entsprechen und bestimmungsgemäß betrieben werden. Wenn eine Kontamination der Hände nicht auszuschließen ist, sind geeignete Schutzhandschuhe zu tragen. Sowohl Reaktionsansatz als auch Reaktionsdurchführung als auch die Aufarbeitung waren so zu planen und durchzuführen, dass ein offener Umgang mit diesen Stoffen vermieden wird (z. B. durch Verwendung von geschlossenen Apparaturen, Spritzen, Septen oder Vakuumfritten).

Eine Befragung von Studierenden zur Arbeitssicherheit in Hochschulpraktika aus den 1980er-Jahren hat ergeben, dass die Praktikumsräume an den Hochschulen in der Regel mit Abzügen ausgestattet waren und Tätigkeiten mit besonders gefährlichen Stoffen, wie CMR-Stoffen nur in

21 Verweis auf die aufgeführten Stoffe gemäß der Stellungnahme des ÄSVB bzw. BMAS vom 12.09.2016

Abzügen in entsprechend gekennzeichneten Arbeitsbereichen durchgeführt werden durften [364]. Teilweise kann auch eine inhalative Einwirkung durch krebserzeugende Gefahrstoffe nicht ausgeschlossen werden, da beim Arbeiten im Abzug nicht konsequent der Frontschieber geschlossen wurde. Wenn eine nicht ausreichende Anzahl an Abzügen – laut der Befragung teilten sich im Mittel vier Studierende einen Abzug – zur Verfügung stand oder die Abzüge, in den speziell ausgewiesenen Bereichen, für andere Versuche verwendet worden sind, fanden Arbeiten mit krebserzeugenden Stoffen auf der Laborbank statt. Teilweise war das Tragen von Schutzhandschuhen in chemischen Praktika nicht vorgeschrieben. Zudem waren die Studierenden für die Beschaffung der Schutzhandschuhe selbst verantwortlich, sodass ggf. keine geeigneten Schutzhandschuhe verwendet wurden. Laut der Befragung wurde seitens der Aufsichtsführenden auch nicht konsequent darauf geachtet, dass Schutzhandschuhe bei Tätigkeiten mit krebserzeugenden Stoffen getragen wurden. Eine Nichtbenutzung der Schutzhandschuhe wurde häufig durch die Assistenten toleriert. Seit Anfang der 1990er-Jahre wurde von den Hochschulen sukzessive – zumeist im Rahmen der Einführung von Arbeitsschutzmanagementsystemen – eine Verbesserung des Arbeitsschutzes umgesetzt, sodass ab diesem Zeitpunkt konsequenter auf die Einhaltung der Schutzmaßnahmen durch die Studierenden bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen geachtet wurde.

Im Rahmen des BK-Ermittlungsverfahrens ist daher in jedem Einzelfall zu ermitteln, ob eine inhalative Einwirkung durch Arbeiten in geschlossenen Apparaturen im Abzug ausgeschlossen werden kann. Des Weiteren ist zu ermitteln, ob bei Tätigkeiten mit potenziellem Hautkontakt entsprechend geeignete Schutzhandschuhe zur Verfügung gestellt bzw. beschafft wurden und ob diese von den Studierenden auch konsequent getragen worden sind.

Pharmazeutisches Praktikum

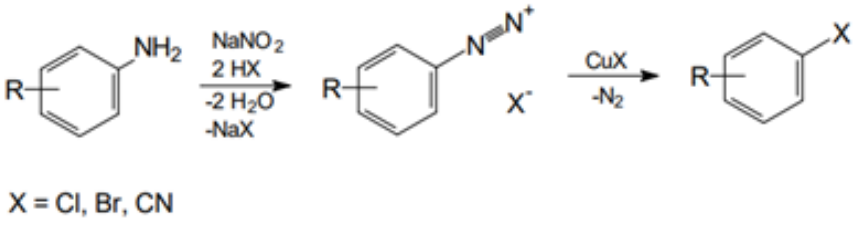
Im Rahmen der Ausbildung im Bereich Pharmazie kann die „Reinheitsbestimmung Benzidin“ einmalig durchgeführt worden sein. Benzidin wurde als Referenzlösung (1 mg/100 ml, dann auf 1 : 200 verdünnen) für die Flüssigkeitschromatographie verwendet. Bei derartigen Tätigkeiten wurde in der Regel mit geeigneten Schutzhandschuhen und seit Ende der 1980er-Jahre unter dem Abzug gearbeitet.

Praktikum Organische Chemie

Im Rahmen des organisch-chemischen Praktikums können einmalig Versuche durchgeführt werden, bei denen krebserzeugende aromatische Amine im Sinne der BK-Nr. 1301 als Edukte verwendet oder als Produkt synthetisiert werden. Im Folgenden werden beispielhaft einige Versuche genannt. Die Liste ist nicht abschließend.

Bei der Sandmeyer-Reaktion (**Abbildung 39**) sowie bei der Schiemann-Reaktion (**Abbildung 40**) werden ausgehend von Arylaminen Halogenide (F, Cl, Br) bzw. Cyanidgruppen am Aromaten eingeführt. Die Synthese verläuft in der Regel über eine normale Diazotierung des aromatischen Amins zum Aryldiazoniumchlorid. Im folgenden Reaktionsschritt wird durch nukleophile Substitution unter Abspaltung von Stickstoff das Diazonium-Salz in eine Arylhalogenid überführt. Als Ausgangsstoff wird unter anderem o-Toluidin eingesetzt. Typischerweise werden im Praktikum Reaktionsansätze mit 0,1 mol des entsprechenden Amins durchgeführt. Dies entspricht der Verwendung weniger Gramm bzw. Milliliter des jeweiligen Amins. In Folge von Flüssigkeitsspritzern kann eine geringe und kurzzeitige dermale Einwirkung (< 5 Minuten) gegenüber o-Toluidin bei der Durchführung der oben genannten Reaktionen beim Abwiegen und der Zugabe des Amins zur Reaktionslösung gegeben sein. Eine inhalative Einwirkung durch Dämpfe oder Aerosole von o-Toluidin liegt in der Regel nicht vor.

Abbildung 39:
Reaktionsschema der Sandmeyer-Reaktion



X = Cl, Br, CN

Ein typisches Beispiel für eine Synthese, bei der ein krebserzeugendes aromatisches Amin hergestellt wird, ist die Benzidin-Umlagerung. Hierzu wird eine ätherische Lösung von Hydrazobenzol unter Eiskühlung in Salzsäure eingerührt, wobei sofort die Umlagerung zum Benzidin erfolgt (**Abbildung 41**). Das ausgefallene Benzidiniumsalz wird abfiltriert, durch Behandeln mit Natronlauge in das freie Amin überführt und durch Umkristallisation gereinigt.

Bei der Aufbereitung der Reaktionslösung und der Reinigung des Produkts kann eine kurzzeitige und kleinflächige dermale Einwirkung durch Benzidin aufgrund von Flüssigkeitsspritzern nicht ausgeschlossen werden.

22.6.2 Einwirkung nicht BK-relevanter aromatischer Amine

Praktikum Analytische/Allgemeine Chemie

Bei der Dünnschichtchromatographie (DC) hängt das Fließverhalten der zu untersuchenden Stoffe von der verwendeten mobilen und stationären Phase ab. Um dieses darzustellen, werden in einem Versuch die Azofarbstoffe Azobenzol, p-Aminoazobenzol (Anilingelb) und p-Hydroxyazobenzol an verschiedenen stationären Phasen (Kieselgel, Aluminiumoxid, Reversed-Phase) mittels DC chromatographiert. Dazu werden Lösungen der Azofarbstoffe in Toluol auf die DC-Platten aufgetüpfelt. Dann werden die Rf-Werte und die Reihenfolge der untersuchten Substanzen ermittelt. Bei den verwendeten Azofarbstoffen handelt es sich um Anilinfarbstoffe, aus denen keine krebserzeugenden aromatischen Amine abgespalten werden.

Die Farbstoffe Methylorange, Methylrot sowie die oben genannten Azofarbstoffe werden in einem weiteren Versuch zur Veranschaulichung des unterschiedlichen Lösungsverhalten von Azofarbstoffen in polaren und unpolaren Lösungsmitteln eingesetzt. Dazu werden einige Milligramm der Azofarbstoffe zunächst in wenigen Millilitern 1-Octanol in einem Reagenzglas gelöst und anschließend mit demselben Volumen Wasser versetzt und geschüttelt. Aus den Farbstoffen Methylorange und Methylrot können Sulfanilsäure bzw. Anthranilsäure abgespalten werden. Diese Amine sind nicht als krebserzeugend eingestuft. Bei der Durchführung dieses Versuchs ist daher eine Einwirkung durch Azofarbstoffe, die krebserzeugende aromatische Amine abspalten können, ausgeschlossen.

Praktikum Organische Chemie

Zu den Aufgaben im Praktikum Organische Chemie gehört die Synthese von Azofarbstoffen. Dabei werden in einem ersten Schritt durch die Diazotierung aromatischer Amine zunächst die Diazoniumsalze hergestellt, die im nächsten Schritt mit elektronenreichen aromatischen Verbindungen oder β-Dicarbonyl-Verbindungen im Sinne einer Azokupplung reagieren. Bekannt ist, dass die Azofarbstoffe Methylorange, Methylrot und der Sudanfarbstoff Sudan I (**Abbildung 42** bis **44**) in chemischen Praktika synthetisiert werden. Zur Herstellung der Azokomponente werden die Amine Anilin, Anthranil- bzw. Sulfanilsäure verwendet.

Abbildung 40:
Reaktionsschema der Schiemann-Reaktion



Abbildung 41:
Reaktionsschema Benzidin-Umlagerung

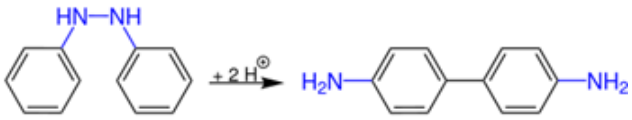


Abbildung 42:
Struktur von Methylorange

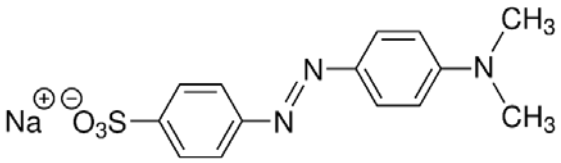


Abbildung 43:
Struktur von Methylrot

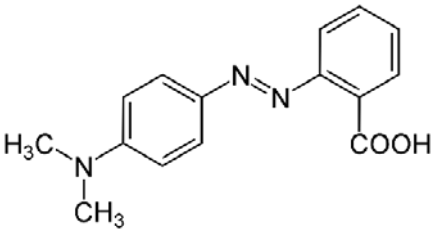
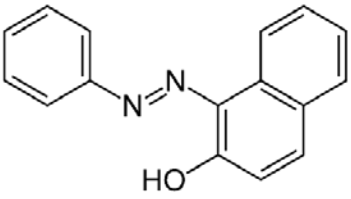


Abbildung 44:
Struktur von Sudan I



Von den genannten Aminen ist Anilin als krebserzeugend, Kategorie 1B, eingestuft. Bei der Reaktion werden einige wenige Milliliter Anilin zur Herstellung des Diazoniumsalzes verwendet. Eine geringe kurzzeitige und kleinflächige Einwirkung von Anilin durch Flüssigkeitsspritzer ist bei der Zugabe zur Reaktionslösung nicht auszuschließen. Auch können bei der Aufarbeitung von Sudan I Farbstoffpartikel auf die Haut gelangen. Da im Körper aus diesem Azofarbstoff wieder Anilin abgespalten werden kann, ist eine Einwirkung des als krebserzeugend (Kategorie 1B) eingestuften Anilins nicht auszuschließen.

22.7 Tätigkeiten im medizinischen Labor

Für laborchemische Analysen in der Medizin gibt es vielfältige, aber standardisierte Methoden. Bei manuellen Tätigkeiten wie Ansetzen von Analysenstandards, Pipettieren, Abtupfen von Küvetten und über reagenzverunreinigte Glasgefäße ist eine Einwirkung möglich.

Täglich notwendige Analysen wurden ab Anfang der 1970er-Jahre oftmals schon automatisiert oder als Schnelltest (Teststreifen, Testkits) durchgeführt. Zeit- und Kosteneinsparung und die verbesserte Reproduzierbarkeit sprachen dafür.

Die Analysen werden in der Regel von Medizinischen Technologinnen und Technologen für Laboratoriumsanalytik (MTL, früher: Medizinisch-technische Assistentinnen und Assistenten für Laboratoriumsanalytik) durchgeführt. Reagenzien zum Ansatz von Stammlösungen werden in Reagenzgläsern oder anderen kleinen Glasgefäßen im Milliliter- oder Gramm-Bereich eingesetzt. Häufig wird mikroskopisch ausgewertet. Es wird analytisch sauber gearbeitet, um Analyseproben vor Verunreinigung zu schützen und Hautkontakt zu Humanproben und den teils färbenden Gefahrstoffen zu vermeiden. Als Arbeitsmittel werden Analysenwaage, Spatel, Pipetten, Pinzetten und Objektträger verwendet. Die dermale Einwirkung ist auf gelegentliche Spritzer beschränkt. Eine relevante Aerosol- bzw. Staubbildung ist nicht gegeben. Die Konzentration der Amine bzw. Azofarbstoffe in den Ausgangslösungen zur Analyse sind gering. Arbeiten mit krebserzeugenden Stoffen wurden im medizinischen Labor bis Ende der 1980er-Jahre nicht konsequent in Abzügen und mit geeigneten Chemikalienschutzhandschuhen nach den Vorgaben der BGR 120/GUV-Richtlinie 16.17 „Richtlinie für Laboratorien“ in ihrer Ausgabe vom April 1983 durchgeführt (siehe Abschnitt 22.1).

22.7.1 Einwirkung BK-relevanter[22] aromatischer Amine

Benzidin

Benzidin wurde früher als Reagenz im medizinischen Labor zum Nachweis von Blut genutzt. Für die Bestimmung Peroxidase-positiver weißer Blutkörperchen konnten auch später noch Färbelösungen mit Benzidin oder Färbekits eingesetzt werden, z. B. bei der Spermadiagnostik [365 bis 370].

Blutnachweis im Stuhl, Urin oder Liquor mit der Benzidin-Probe

Analysen zum Blutnachweis fallen standardmäßig im medizinischen Labor an. Die sogenannte Benzidin-Probe wurde 1904 publiziert [371]. Dabei wird der Farbumschlag von grün zu blau zur Identifikation von Blut genutzt, der auftritt, wenn Benzidin mit Hydrogenperoxid bei Anwesenheit von Peroxidasen reagiert [372]. Bis in die 1970er-Jahre waren die Benzidinprobe und Modifikationen gängige nasschemische Methoden, bei denen Benzidin in Pulver- oder Tablettenform verwendet wurde [373 bis 376]. Eine beispielhafte Analysebeschreibung von 1966 lautet [375]:

„(i) Herstellung aus Pulver: Eine kleine Stuhlprobe wird mit Wasser versetzt. 0,1 g Benzidin werden in 10 ml 50 %-iger Essigsäure gelöst (Mischung 1). 2 ml Mischung 1 werden mit 2 ml 3 %-igem Wasserstoffperoxid versetzt (Reagenzienlösung) und die Aufschwemmung der Stuhlprobe hinzugegeben.

(ii) 1 Benzidin-Tablette (Hersteller z. B. E. Merck, Darmstadt) wird in 10 ml 50 %-iger Essigsäure mit einem Glasstab zerdrückt, die Lösung filtriert (30 Minuten haltbar). Einige Tropfen der Lösung werden auf einen Stuhlausstrich (Objektträger) gegeben.“

Die Benzidinlösung wurde bei Raumtemperatur gehandhabt. Es wurden durchschnittlich 2 bis 10 Untersuchungen pro Person und Tag im klinischen Labor eines Krankenhauses durchgeführt. Das Ansetzen und der Umgang mit der Benzidinlösung im weiteren Analysenverlauf haben etwa 10 min./Probe, d. h. im Mittel etwa 60 min./Tag, in Anspruch genommen.

Benzidin wurde später durch das nicht krebserzeugende 3,3‘,5,5‘-Tetramethylbenzidin (CAS-Nr. 54827-17-7) ersetzt. In jüngerer Zeit erfolgt der Nachweis von Blut mit dem Guajak-basierten Test (gFOBT) und mit immunchemischen Tests (iFOBT) [377]. Für den Nachweis von Blut im Urin werden Streifentests eingesetzt [378].

22 Verweis auf die aufgeführten Stoffe gemäß der Stellungnahme des ÄSVB bzw. BMAS vom 12.09.2016

Bei der Durchführung der Benzidinprobe war eine dermale Einwirkung durch gelegentliche Spritzer der Benzidinlösung auf die Haut oder durch gelegentliche Spritzer oder Benzidinpartikel auf Arbeitsflächen möglich. Die Höhe der dermal aufgenommenen Substanzmenge an Benzidin ist im Wesentlichen abhängig von der Ausgangskonzentration an Benzidin in der Lösung [379]. Aufgrund der Weiterentwicklung der Labortechniken und häufig falsch positiver Ergebnisse galt die Benzidinprobe ab Anfang der 1970er-Jahre nicht mehr als Standardmethode. Für Tätigkeiten mit Benzidin nach diesem Zeitpunkt ist ein konkreter Nachweis zu erbringen.

Kongorot

Aus dem Azofarbstoff Kongorot kann im Körper des Menschen durch reduktive Azospaltung Benzidin freigesetzt werden, da es sich um einen löslichen Azofarbstoff handelt. Die Kongorotfärbung ist bis heute eine mikroskopische Färbemethode für Gewebeproben.

Kongorot kann in den 1960er-Jahren als Indikatorpapier selbst hergestellt worden sein. Dazu wurden 0,5 bis 1 g Kongorot in 1 l Wasser mit fünf Tropfen Eisessig gelöst und das Reagenzpapier anschließend mit dieser Lösung getränkt. Als Kongorotprobe wurde auch eine Methode bezeichnet, bei der zur Prüfung auf Amyloidose der Nieren eine 1%ige Kongorot-Lösung intravenös injiziert wurde. Im Labor wurde Kongorot im Serum bestimmt [373].

o-Toluidin

o-Toluidin (CAS-Nr. 95-53-4) zählt zu den aromatischen Aminen und ist als krebserzeugend Kategorie 1B und hautresorptiv eingestuft (siehe Anhang 24.1). Der Stoff ist flüssig.

Blutzuckerbestimmung mit der o-Toluidin-Methode: Die manuelle Bestimmung von Glucose im Blut mit o-Toluidin war in den 1960-/1970er-Jahren eine gängige Methode und kann auch noch in den 1980er-Jahren angewendet worden sein. o-Toluidin reagiert mit Glucose und anderen reduzierenden Substanzen zu einer blauen Farbe, die kolorimetrisch gemessen werden kann [380]. Eine beispielhafte Analysebeschreibung nach Hultman von 1959 lautet [381]: 0,1 ml Blut werden mit 1 ml 3%iger Trichloressigsäure gemischt, zentrifugiert und der Überstand wird abgenommen (Lösung 1). Das Toluidin-Reagenz besteht aus 3 g Thioharnstoff, 100 ml o-Toluidin auf 1 l Eisessig (etwa 5 bis10 % o-Toluidin) [382]. In der Regel wurde das haltbare 6%ige Toluidin-Reagenz gebrauchsfertig vom Hersteller bezogen und nur sehr selten selbst angesetzt, da dies die vorherige Aufreinigung von o-Toluidin erforderte [385]. 3 ml des Toluidin-Reagenzes werden mit 0,2 ml Lösung 1 im Reagenzglas gemischt und acht Minuten im Wasserbad erhitzt, danach wird die Lösung zur Bestimmung abgekühlt. Ähnlich wird die Analyse mit Harn durchgeführt.

Alternativen ohne o-Toluidin als Reagenz waren z. B. die titrimetrische Bestimmung nach *Hagedorn-Jensen* und die kolorimetrische Bestimmung nach *Benedict-Becher* [373, 384]. Heute werden Streifentests eingesetzt.

Die mögliche Gefährdung durch o-Toluidin wurde Ende der 1960er-Jahre diskutiert [382, 383, 385, 386]. Der Stoff bildet im sauren Reagenzmedium Salze und verdampft daher nur in geringem Umfang aus der Lösung. Orientierende tätigkeitsbezogene Messungen ergaben für kleine Laborräume ohne Lüftung beim Erhitzen von 20 Proben im Wasserbad für acht Minuten 2 mg/m^3 in Kopfhöhe über den Reagenzgläsern. Die inhalative Einwirkung durch das eisessighaltige Reagenz kann schon deshalb als gering eingeschätzt werden, weil der stechende Geruch von Essig zu einer starken Geruchsbelästigung führen würde. Ebenso wird der Hautkontakt mit dem ätzenden Toluidin-Reagenz grundsätzlich vermieden. Bei der Durchführung der o-Toluidin-Methode war eine inhalative Einwirkung und eine dermale Einwirkung durch gelegentliche Spritzer des Toluidin-Reagenzes auf die Haut, Abtupfen der Küvetten, reagenzverunreinigte Glasgeräte oder durch gelegentliche Spritzer des Toluidin-Reagenzes auf Arbeitsflächen möglich.

22.8 Tätigkeiten in der Pathologie, Zytologie und Histologie

Histologische Färbungen werden in zahlreichen Laboren durchgeführt. Die Tätigkeiten werden in der Pathologie, der medizinischen Diagnostik, Veterinärmedizin, biologischen Forschung und der Hochschulausbildung in den entsprechenden Fachrichtungen durchgeführt.

Die Rezepturen für histologische Färbungen sind in Lehrbüchern veröffentlicht [387]. Im Rahmen der Ermittlungen ist zu prüfen, welche konkreten Färbungsmethoden angewendet wurden. In der Pathologie werden laborchemische Analysen von Medizinischen Technologinnen und Technologen für Laboratoriumsanalytik durchgeführt [388].

22.8.1 Einwirkung BK-relevanter[23] aromatischer Amine und Azofarbstoffe

Kongorot

Die Kongorot-Färbung ist bis heute eine mikroskopische Färbemethode für Gewebeproben in der Pathologie zum Nachweis von Amyloid [58] (zur Freisetzung von Benzidin siehe Abschnitt 22.7). Es handelt sich um eine Sonderfärbung, die im jeweiligen Labor in der Regel nur von einer bestimmten Person und manuell durchgeführt wird. Für den Ansatz der Färbelösung wurde bis etwa 2006 pulverförmiges Kongorot verwendet, teils auch heute noch [389]. Das Pulver wurde mit dem Löffel aus dem Vorratsbehälter entnommen, in einem Schälchen mittels Analysewaage ausgewogen und zur wässrigen Lösung vermischt. Auswertungen betrieblicher Gefahrstoffverzeichnisse zeigten, dass in den Jahren 2013 bis 2017 überwiegend 1- bis 2%ige fertig bezogene Stammlösungen zum Einsatz kamen, die verdünnt wurden. Heute sind gebrauchsfertige Färbekits verbreitet.

Kongorot-Färbung für den Nachweis von Amyloid

Die Kongorot-Färbung wird überwiegend nach *Highman* durchgeführt [390 bis 392]. Eine beispielhafte Analysebeschreibung lautet: Für den Ansatz der Färbelösung werden 0,5 g Kongorot-Pulver in 100 ml 50%igem Ethanol gelöst bzw. die 1- bis 2%ige fertig bezogene Stammlösung auf 0,5 % Kongorot verdünnt. Färbekits enthalten die gebrauchsfertige Ethanol-basierte Färbelösung mit 0,5 % Kongorot.

Zum Anfärben von Gewebeschnitten wird 0,5%ige Kongorot-Lösung (Färbelösung) bei kleiner Färbereihe mit Pipette auf den Objektträger geträufelt (2 ml für zwei Schnitte). Für Ansätze von zehn Schnitten werden bis zu 50 ml Kongorot-Lösung in Küvetten eingefüllt und die Objektträger eingetaucht. Die Schnitte werden nach dem Färben weiterbearbeitet und für die mikroskopische Auswertung mit Deckgläschen versehen. Es werden durchschnittlich ca. fünf bis sechs Kongorot-Färbereihen pro Jahr durchgeführt. Das Ansetzen der Kongorot-Färbelösung und das weitere Verwenden der Färbelösung nimmt insgesamt ca. 10 min. pro Probe bzw. Probenreihe in Anspruch.

Bei der Durchführung der Kongorot-Probe ist bis heute eine dermale Einwirkung durch gelegentliche Spritzer der Kongorot-Lösung auf die Haut oder durch gelegentliche Spritzer auf Arbeitsflächen möglich. Die Höhe der dermal aufgenommen Substanzmenge an Benzidin ist im Wesentlichen abhängig von der Ausgangskonzentration an Kongorot in der Lösung [379]. Diese lag früher bei 1 bis 2 % Kongorot, heute bei 0,5 % Kongorot in Färbekits. Das Ansetzen von Lösungen mit Kongorot wurde bis Ende der 1980er-Jahre nicht konsequent unter dem Laborabzug und mit geeigneten Chemikalienschutzhandschuhen nach den Vorgaben der BGR 120/GUV-Richtlinie 16.17 „Richtlinie für Laboratorien“ in ihrer Ausgabe vom April 1983 durchgeführt (siehe Abschnitt 22.1).

Weitere Stoffe

In einer finnischen Studie werden Hinweise auf den teilweisen Einsatz von o-Toluidin zum Anfärben von Gewebe und von Benzidin zur Immunfärbung in Pathologien gegeben [393]. Für Deutschland liegen für die Verwendung dieser Stoffe bisher keine Kenntnisse vor. Eine exemplarische Liste chemischer Stoffe und Zubereitungen in der Pathologie, die 2006 veröffentlicht wurde, enthält die Stoffe nicht [389]. Weite Verbreitung in der Zelldiagnostik findet dagegen ein Farbstoff mit ähnlicher Bezeichnung „Toluidinblau O (C.I. 52040)“ (CAS: 92-31-9), der von o-Toluidin zu unterscheiden ist [394].

22.8.2 Einwirkung weiterer, nicht BK-relevanter aromatischer Amine und Azofarbstoffe

Labortätigkeiten mit Auramin zählen nicht zu den BK-relevanten Einwirkungen (siehe Kapitel 1 und 4).

Sudanfarbstoffe wurden nach dem Stand der Technik ersetzt. Für Lipidfärbungen an Gefrierschnitten wird beispielsweise die Ölrot O-Methode genutzt, die keine BK-relevanten aromatischen Amine enthält.

23 Verweis auf die aufgeführten Stoffe gemäß der Stellungnahme des ÄSVB bzw. BMAS vom 12.09.2016

23 Literaturverzeichnis

[1] BMA, Merkblatt zur BK 1301: Schleimhautveränderungen, Krebs oder andere Neubildungen der Harnwege durch aromatische Amine. Bek. des BMA vom 12.6.1963, BArbBl. Fachteil Arbeitsschutz, S. 129, 1963.

[2] BMAS, Wissenschaftliche Stellungnahme zur Berufskrankheit Nr. 1301, GMBl., Bd. Nr. 2, p. 18, 2011.

[3] BMAS, Wissenschaftliche Stellungnahme zur Berufskrankheit Nr. 1301, GMBl., S. 687-691, 2016.

[4] DGUV Handlungsempfehlung „Ermittlung und Bewertung der Einwirkung im Berufskrankheitenverfahren". Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin, 2021.

[5] MAK- und BAT-Werte-Liste 2024 – Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe – Mitteilung 60. Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), 2024. https://series.publisso.de/sites/default/files/documents/series/mak/lmbv/Vol2024/Iss1/Doc001/mbwl_2024_deu.pdf

[6] TRGS 905 Verzeichnis krebserzeugender, keimzellmutagener oder reproduktionstoxischer Stoffe. Technische Regel für Gefahrstoffe. Ausgabe: März 2016. GMBl 2016 S. 378-390 [Nr. 19] vom 03.05.2016, zul. geänd.: GMBl 2021, S. 899 [Nr. 41], vom 13.07.2021.

[7] BMA, Merkblatt zur BK Nr. 1304: Erkrankungen durch Nitro- oder Aminoverbindungen des Benzols oder seiner Homologe oder ihrer Abkömmlinge. Bek. des BMA v. 12.6.1963, BArbBl. Fachteil Arbeitsschutz, S. 130, 1963.

[8] *R. Morrisson, R. Boyd*: Organci Chemistry, 10. Auflage Hrsg.: Allyn and Bacon, Boston 1971, p. 718 ff.

[9] Gefahrstoffliste 2023 – Gefahrstoffe am Arbeitsplatz, (IFA-Report 3/2023). Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin 2023.

[10] *W. Morman, R. Vaquero, K. Seel*: Interactions of aromatic isocyanates with N-acetyl-L-cysteine under physiological conditions: Formation of conjugates, ureas and amines, EX-CLI J., Bd. 5, S. 191-208, 2006.

[11] *A. Burli, R. Law, J. Rodriguez, H. Maibach*: Organic compounds percutaneous penetration in vivo in man: Relationship to mathematical predictive models, Regul. Toxicol. Pharmacol., Bd. 112, S. 104614, 2020.

[12] *G. Korinth, K. Schaller, M. Bader, R. Bartsch, T. Göen, B. Rossbach, H. Drexler:* Comparison of experimentally determined and mathematically predicted percutaneous penetration rates of chemicals. Arch. Toxicol. 86, Bd. 86, S. 423-430, 2012.

[13] *E. Marek, S. Koslitz, T. Weiß, M. Fartasch, G. Schlüter, H. Käfferlein, T. Brüning*: 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., Bd. 91, S. 3587–3596, 2017.

[14] *K. Dennerlein, T. Göen, M. Zobel, A. Boos, H. Drexler, S. Kilo*: Dermal penetration and resorption of beta-naphthylamine and N-phenyl-beta-naphthylamine from lubricants in an ex vivo human skin model. Chemosphere, Bd. 185, S. 934–941, 2017.

[15] *G. Korinth, K. Schaller, H. Drexler*: Percutaneous absorption of aromatic amines and the risk assessment resulting from the dermal pathway, Front. Biosci. Elite , Bd. 5, p. 928–938, 2013.

[16] *L. Lüersen*: Untersuchung zur dermalen Ex-vivo-Penetration von aromatischen Aminen durch exzidierte Humanhaut und deren Beeinflussung durch Hautcremes, Erlangen-Nürnberg: Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde der Medizinischen Faktultät der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2012.

[17] *T. Wellner, L. Lüersen, K. Schaller, J. Angerer, H. Drexler, G. Korinth*: Percutaneous absorption of aromatic amines – a contribution for human health risk assessment. Food Chem. Toxicol., Bd. 46, p. 1960-1968, 2008.

[18] *S. Kenyon, J. Bhattacharyya, C. Benson, P. Carmichael*: Percutaneous penetration and genotoxicity of 4,4'-methylenedianiline through rat and human skin in vitro. Toxicology , Bd. 196, p. 65–75, 2004.

[19] *G. Korinth, T. Weiss, J. Angerer, H. Drexler*: Dermal absorption of aromatic amines in workers with different skin lesions: a report on 4 cases. J. Occup. Med. Toxicol., Bd. 19, p. 17-20, 2006.

[20] *G. Korinth, T. Weiss, S. Penkert, K. Schaller, J. Angerer, H. Drexler*: Percutaneous absorption of aromatic amines in rubber industry workers: impact of impaired skin and skin barrier creams. Occup. Environ. Med., Bd. 64, p. 366-372, 2007.

[21] *G. Korinth, L. Lüersen, K. Schaller, J. Angerer, H. Drexler*: Enhancement of percutaneous penetration of aniline and o-toluidine in vitro using skin barrier creams. Toxicol. In Vitro, Bd. 22, p. 812–818, 2008.

[22] Monozyklische aromatische Amino- und Nitroverbindungen: Vergleichende Betrachtungen zur Toxizität, Genotoxizität und Kanzerogenität als Beitrag zu ihrer Einstufung in eine Kanzerogenitäts-Kategorie. Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), 2003.

[23] *A. Bitsch, J. Fecher, M. Jost, P. Klöhn, H. Neumann*: Genotoxic and chronic toxic effects inthe carcinogenicity of aromatic amines. Recent Results Cancer Res. , Bd. 143, p. 209–223, 1997.

[24] *G. Kerckaert, R. LeBoeuf, R. Isfort*: Assessing the predictiveness of the Syrian hamsterembryo cell transforming assay for determining the rodent carcinogenic potential of single ringaromatic/nitroarmatic amine compounds. Toxicol. Sci. , Bd. 41, pp. 189–197, 1998.

[25] IARC, International Agency for Research on Cancer: A review of human carcinogens: chemical agents and related occupations. In: ARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Bd. Band 100F, Lyon, France, 2012, pp. 41-52, 83-92.

[26] *A. Besaratinia, S. Tommasi*: Genotoxicity of tobacco smoke-derived aromatic amines and bladder cancer: current state of knowledge and future research directions. FASEB Journal, Bd. 27, Nr. 6, pp. 2090-2100, 2013.

[27] *S. Cohen, A. Boobis, M. Meek, R. Preson, D. McGregor*: 4-Aminobiphenyl and DNA reactivity: case study within the context of the 2006 IPCS Human Relevance Framework for Analysis of a cancer model of action for humans. Crit. Rev. Toxicol., Bd. 36, pp. 803-819, 2006.

[28] *F. Beland, F. Kadlubar*: Formation and persistence of arylamines DNA adducts in vivo. Environ. Health Perspect., Bd. 62, pp. 19-30, 1985.

[29] *L. Rehn*: Blasengeschwüre bei Fuchsinarbeitern. Arch. Klin. Chir, Bd. 5, pp. 588-600, 1895.

[30] IARC, International Agency for Research on Cancer: Some aromatic amines, organic dyes, and related exposures. In: IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Bd. Band 99, Lyon, France, 2010, pp. 71-109.

[31] Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG): 4-Aminobiphenyl, MAK-Wert Begründung, 2015. https://repository.publisso.de/resource/frl%3A6461404

[32] Deutsche (DFG) Forschungsgemeinschaft: 2-Naphthylamin, MAK-Wert Begründung, 2015. https://repository.publisso.de/resource/frl%3A6461374

[33] *A. Hartwig, M. Commission*: Benzidin und seine Salze. MAK-Begründung, The MAK Collection for Occupational Health and Safety, Bd. 9, Nr. 2, S. Doc028, 2024.

[34] Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG): 4-Chlor-o-toluidin, MAK Value Documentation in German Language, 2003. https://repository.publisso.de/resource/frl:6461514

[35] Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG): o-Toluidin, MAK-Wert Begründung, 2007. https://repository.publisso.de/resource/frl:6461497/data

[36] *T. Weiß, S. Koslitz, E. Marek, G. Schlüter, M. Fartasch, H. Käfferlein, T. Brüning*: Aromatische Amine. IPA-Journal, Bd. 3, S. 18-21, 2014.

[37] *A. Hartwig*, MAK-Commission: N-Phenyl-2-naphthylamin. MAK-Begründung, Nachtrag., MAK Collect Occup Health Saf, Bd. 6, Nr. 2, 2021.

[38] *T. Weiß, H. Bolt, G. Schlüter, S. Koslitz, D. Taeger, P. Welge, T. Brüning*: Verstoffwechselung aromatischer Amine. IPA-Journal, Bd. 1, pp. 12-13, 2013.

[39] *W. Weistenhöfer, K. Golka, U. Bolm-Audorff, H. Bolt, T. Brüning, E. Hallier* et al.: Das beruflich bedingte Harnblasenkarzinom – Die BK 1301-Matrix als Algorithmus und Entscheidungshilfe für eine Zusammenhangsbegutachtung. ASU Arbeitsmed Sozialmed Umweltmed, Bd. 57, S. 177-89, 2022.

[40] *T. Weiß, T. Bruening, J. Henry*: Bewertung der beruflichen (Mit-)Verursachung von Harnblasenkrebserkrankungen unter Berücksichtigung der quantitativen Abschätzung der Einwirkung der aromatischen Amine 2-Naphthylamin, 4-Aminobiphenyl und o-Toluidin. ASU Arbeitsmed Sozialmed Umweltmed, Bd. 45, S. 222–235, 2010.

[41] DGAUM (Deutsche Gesellschaft für Arbeitsmedizin und Umweltmedizin e. V.): Expositionsabschätzung für das Harnblasenkrebsrisiko durch aromatische Amine (Online-Workshop). 5. März 2021. https://www.ipasum.med.fau.de/berufskrankheiten-kanzerogenese/#collapse_1

[42] *D. Pucknat, W. Weistenhöfer*: Diskussionsbeitrag zum Beitrag von Priv.-Doz. Dr. med. Wobbeke Weistenhöfer et al.: Das beruflich bedingte Harnblasenkarzinom. Die BK 1301-Matrix als Algorithmus und Entscheidungshilfe für eine Zusammenhangsbegutachtung. ASU Arbeitsmed Sozialmed Umweltmed, Bd. 57, S. 591-593, 2022.

[43] *W. Herbst, K. Hunger*: Industrielle Organische Pigmente, Weinheim: Wiley-VCH, 1987.

[44] *E. Clarke, R. Anliker*: Organic dyes and pigments. In: Huntzinger, O. (Hrsg.). In: The Handbook of Environmental Chemistry. Bd. 3, Teil A. Anthropogenic compounds. Berlin, Springer 1980.

[45] Society of Dyers and Colorists, Colour Index. Bd. 1-8. 3. Aufl., Yorkshire: Bradford, 1987.

[46] *H. Christen*: Grundlagen der organischen Chemie. 4. Aufl., Frankfurt am Main: Sauerländer-Diesterweg-Salle, 1977, S. 969.
[47] *J. Goerigk, E. Marek, S. Koslitz, D. Bury, M. Fartasch, T. Weiß, T. Brüning, H. Käfferlein*: Hautgängigkeit von Azofarbstoffen. IPA-Journal, Bd. 02, S. 20-22, 2017.
[48] *J. Goerigk*: Entwicklung, Validierung und Anwendung eines Verfahrens zum Nachweis der dermalen Penetration von Sudan IV (C.I. Solvent Red 24) ex-vivo. Masterarbeit (M. Sc.) im Studiengang Toxikologie der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, 2017.
[49] *H. Käfferlein, M. Zaghow, T. Brüning*: Literaturstudie zur Hautgängigkeit von Azofarbmitteln. BGFA-Info, Bd. 2, S. 12-15, 2009.
[50] *A. Slowicki, H. Käfferlein, T. Brüning*: Hautgängigkeit von Azofarbmitteln – Teil 1: Eigenschaften, Aufnahme über die Haut und Metabolismus. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft, Bd. 69, Nr. 6, S. 263-268, 2009.
[51] *H. Käfferlein, A. Slowicki, T. Brüning*: Azofarbmittel – Teil 2: Toxikologie und regulatorische Aspekte. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft, Bd. 69, Nr. 10, S. 423-430, 2009.
[52] Mitteilung der Fa. BASF.
[53] *Z. Myslak*: Azofarbmittel auf der Basis krebserzeugender und -verdächtiger aromatischer Amine, Bd. 35, G. A. Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz. Bremerhaven: Wirtschaftsverlag NW, 2. Auflage 1991.
[54] Azofarbmittel. Hrsg.: F. F. u. o. P. d. V. d. c. Industrie.
[55] *R. Moll*: Die Toxikologie von Textilfarbstoffen – Sind farbige Textilien gesundheitlich unbedenklich?. Melliand Textilber, Bd. 72, Nr. 10, S. 836-840, 1991.
[56] Schriftliche Mitteilung der Fa. DyStar, 2005.
[57] Industrievereinigung Farbstoffe und Pigmente (IFOP) im Verband der Chemischen Industrie: Azofarbstoffe, die in krebserzeugende Amine gemäß TRGS 614 (Ausgabe März 2001) spalten können, 2001. https://www.tegewa.de/wp-content/uploads/2018/12/2001_Azofarbstoffe-gem%C3%A4%C3%9F-TRGS-614.pdf
[58] *R. Linke*: Amyloidosen bei monoklonaler Gammopathie. In: Manual Multiples Myelom, 2. Aufl. Hrsg., München, Zuckschwerdt, 2002.
[59] ETAD (The Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers), ETAD Information Notices No. 6 (Revised February 2008).
[60] *R. Az, B. Dewald, D. Schnaitmann*: Pigment decomposition in polymers in application at elevated temperatures. Dyes and Pigments, Bd. 15, pp. 1-14, 1991.
[61] 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): Safe Handling of Pigments, 1995. https://vdmi.de
[62] Mitteilung der Fa. BASF, 1995.
[63] *S. P. R. Haenggi, B. Heuberger, R. Joppich-Kuhn, R. Jung, H. Weideli, M. Joppich*: Lack of bioavability of dichlorobenzidine from diarylide azo pigments: molecular dosimetry for hemoglobin and DNA adducts. Carcinogenesis , Bd. 17, Nr. 3, pp. 507-514, 1996.
[64] *K. Golka, S. Kopps, Z. Myslak*: Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability. Toxicol. Lett., Bd. 15 , Nr. 1, pp. 203-210, 2004.
[65] BGFA – Forschungsinstitut für Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Institut der Ruhr-Universität Bochum: BGFA-Report 2: Azofarbmittel und deren Hautgängigkeit beim Menschen, 2009.
[66] *F. Leuschner*: Carcinogenicity studies on different diarylide yellow pigments in mice and rats, Toxicology Letters , Bd. 2, Nr. 5, pp. 253-260, 1978.
[67] *W. Bartsch, E. Berger-Preiß, C. Dasenbrock, H. Ernst*: Bioverfügbarkeit von Azopigmenten nach Aufnahme über die Atemwege – Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, Forschungsbericht Fb 929. Wirtschaftsverlag NW, Bremerhaven, 2001.
[68] Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Wissenschaftliche Grundlagen zum Schutz vor Gesundheitsschäden durch Chemikalien am Arbeitsplatz, Winsen/Luhe: Boldt, 1981.
[69] Technische Regeln für gefährliche Arbeitsstoffe: Technische Richtkonzentration (TRK) für gefährliche Arbeitsstoffe (TRgA 102). In: Arbeitsschutz, Bd. Nr. 6, 1977, S. 127-128.
[70] 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, Bd. 11, pp. 72-78, 1979.
[71] Bekanntmachung des BMA vom 8. Oktober 1986 über die Aufhebung der TRgA 401 Blatt 1. BArbBl., Bd. 11, S. 91, 1986.

[72] Technische Regel für Gefahrstoffe: Risikobezogenes Maßnahmenkonzept für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen (TRGS 910). Ausg. 2/2014. GMBl., Bd. 12, S. 258-270, 2014.
[73] TGL 32610/02, DDR-Standard: Arbeitshygiene. Maximal zulässige Konzentrationen gesundheitsgefährdender Stoffe in der Luft am Arbeitsplatz. Grenzwerte und Wirkungsqualitäten, Leipzig: Verlag für Standardisierung, 1989.
[74] TGL 32610/01, DDR-Standard: Arbeitshygiene. Maximal zulässige Konzentrationen gesundheitsgefährdender Stoffe in der Luft am Arbeitsplatz. Termini, Definitionen, Allgemeine Forderungen, Leipzig: Verlag für Standardisierung, Juli 1989.
[75] TGL 42696, Fachbereichsstandard: Aromatische Nitro- und Aminoverbindungen. Eigenschaften und Schutzmaßnahmen, Leipzig: Verlag für Standardisierung, Mai 1985.
[76] TGL 45247, Fachbereichsstandard: Anilin. Eigenschaften und Schutzmaßnahmen, Leipzig: Verlag für Standardisierung, November 1987.
[77] Technische Regel für Gefahrstoffe: Verwendungsbeschränkungen für Azofarbstoffe, die in krebserzeugende aromatische Amine gespalten werden können (TRGS 614). BArbBl., Bd. 9, 1993.
[78] 2. Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung vom 15.07.1994. BGBl., S. 1670-1671, 1994.
[79] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV): Zentrale Expositionsdatenbank (ZED), Datenbank zur zentralen Erfassung gegenüber krebserzeugenden Gefahrstoffen exponierter Beschäftigter. https://www.dguv.de/ifa/gestis/zentrale-expositionsdatenbank-zed/index.jsp
[80] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV): ODIN - Organisationsdienst für nachgehende Untersuchungen. http://www.odin-info.de/
[81] *T. Sorahan*: Bladder cancer risks in workers manufacturing chemicals for the rubber industry. Occup. Med. (Lond) , Bd. 58, Nr. 7, pp. 496-501, 2008.
[82] *K. Riedel, G. Scherer, J. Engl, H. Hagedorn, A. Tricker*: Determination of three carcinogenic aromatic amines in urine of smokers and nonsmokers. J. Anal. Toxicol., Bd. 30, Nr. 3, pp. 187-195, 2006.
[83] *T. Weiss, J. Angerer*: 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., Bd. 778, Nr. 1-2, pp. 179-192, 2002.
[84] *T. Weiss*: 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.
[85] *K. Wittke, H. Hajimiragha, L. Dunemann, J. Begerow*: Determination of dichloroanilines in human urine by GC-MS, GC-MS-MS, and GC-ECD as markers of low-level pesticide exposure. J. Chromatogr., Bd. 755, Nr. 1-2, pp. 215-228, 2001.
[86] *D. Hoffmann, E. Wynder*: Aktives und passives Rauchen. In: Lehrbuch der Toxikologie, Mannheim, BI Wissenschaftsverlag, 1994.
[87] *F. Luceri, G. Pieraccini, G. Moneti, P. Dolara*: Primary aromatic amines from side-stream cigarette smoke are common contaminants of indoor air. Toxicol. Ind. Health., Bd. 9, Nr. 3, pp. 405-413, 1993.
[88] *C. Patrianakos, D. Hoffmann*: Chemical studies on tobacco smoke. J. Anal. Toxicol., Bd. 3, pp. 150-154, 1979.
[89] *R. Stabbert, K. Schäfer, C. Biefel, K. Rustemeier*: Analysis of aromatic amines in cigarette smoke. Rapid Commun. Mass Spectrom. , Bd. 17, Nr. 18, pp. 2125-2132, 2003.
[90] *G. Palmiotto, G. Pieraccini, G. Moneti, P. Dolara*: Determination of the levels of aromatic amines in indoor and outdoor air in Italy. Chemosphere, Bd. 43, Nr. 3, pp. 355-361, 2001.
[91] *J. Zhu, B. Aikawa*: 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., Bd. 30, Nr. 2, pp. 135-143, 2004.
[92] *T. Schettgen, T. Weiss, J. Angerer*: Biological monitoring of phenmedipham: determination of m-toluidine in urine. Arch. Toxicol., Bd. 75, Nr. 3, pp. 145-149, 2001.
[93] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Begründungen und Erläuterungen zu Grenzwerten in der Luft am Arbeitsplatz (TRGS 901). zul. geänd. BArbBl. (2006) Nr. 1, S. 55, BArbBl., Bd. 4, pp. 42-53, 1997.
[94] Mitteilung der Fa. BASF SE.
[95] *H. Ehrlicher*: Neubildungen der Harnwege durch aromatische Amine. In: Berufskrebs, E. Gross (Hrsg.). Bad Godesberg, Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1967.
[96] *H. Erhard*: Krebserzeugende Amine in der deutschen Farbmittel-Industrie, Heidelberg, 2009.
[97] Persönliche Mitteilung der Fa. BASF.

[98] *A. Nutt*: Toxic hazards of rubber chemicals, London: Elsevier, 1984.
[99] Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 3. Aufl. Hrsg., Bd. 1 von 212: Lösungsmittel bis Nitrochlorbenzole und -toluole, München: Urban & Schwarzenberg, 1960, S. 632.
[100] Health and Safety Laboratory (HSL), United Kingdom: Meeting of the Working Group on Action to Control Chemicals, 25th October 2011.
[101] Technische Regeln für gefährliche Arbeitsstoffe: Technische Richtkonzentrationen (TRK) für gefährliche Arbeitsstoffe (TRGA 102). BArbBl, Bd. 9, Nr. 13, S. 48, 1984.
[102] *G. Ebner, D. Schelz*: Textilfärberei und Farbsstoffe, Heidelberg: Springer-Verlag, 1989.
[103] *W. Herbst, K. Hunger*: Industrial organic pigments, Weinheim: Wiley VCH, 1997.
[104] *K. Hunger*: Industrial dyes - Chemistry, properties, applications, Weinheim: Wiley VCH, 2003.
[105] *H. Zollinger*: Color chemistry – Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments, Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
[106] Society of Dyers and Colourists (SDC) and American Association of Textile Chemists and Colourists (AATCC): Colour Index online. https://colour-index.com/
[107] Persönliche Mitteilung der Fa. Bayer.
[108] Persönliche Mitteilung der Fa. Infraserv Hoechst, 2007.
[109] BASF, Technische Information: Farbstoffe für die Mineralölindustrie – Sudan M Farbstoffe, Sudan Farbstoffe, Ludwigshafen: BASF Aktiengesellschaft, 2000.
[110] Datensammlung DDR-Produkte. Hrsg.: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Berlin 2009.
[111] BAuA Bundesanstalt für Arbeitsschutz: Azofarbmittel auf der Basis krebserzeugender und -verdächtiger aromatischer Amine. Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz: Gefährliche Arbeitsstoffe, Hrsg.: Wirtschaftsverlag NW Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven 1996.
[112] 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.
[113] Energiesteuer-Durchführungsverordnung, BGBI. I (2006) Nr. 37, S. 1753-1803.
[114] Persönliche Mitteilung der Fa. ARAL, 2009.
[115] VEB Zentrale Informationsverarbeitung Chemie (ZIC): Chemikalien-Nachweiskatalog, Berlin, 1987.
[116] U.S. Department of Health and Human Services [National Toxicology Program]: RoC-Profile. Aminobiphenyl. In: 14th Report on Carcinogens, Washington D.C., USA, 2016.
[117] *R. Turesky, J. Freemann, R. Holland, D. Nestorick, D. Miller, D. Ratnasinghe, F. Kadlubar*: Identification of aminobiphenyl derivatives in commercial hair dyes. Chem. Res. Toxicol. , Bd. 16, Nr. 9, pp. 1162-1173, 2003.
[118] Preparation of N-phenyl-1-naphthylamine. US Patent US 6133480 A vom 17. Oktober 2000 mit Beschreibung auch älterer Verfahren.
[119] Persönliche Mitteilung der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie (BG Chemie), 2001.
[120] Alterungsschutzmittel. In: Handbuch für die Gummiindustrie. Fa. Bayer, 1971.
[121] BUA – Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker: BUA-Stoffbericht 113: N-Phenyl-1-naphthylamin. S. Hirzel, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1993.
[122] MAK Value Documentation in German Language, Phenyl-2-naphthylamin, 1978.
[123] *A. Nutt*: Rubber work and cancer – past, presence and perspectives. Scand. J. Work Environ. Health, Bd. 9, Nr. 2, pp. 49-57, 1983.
[124] Aromatische Amine – Eine Arbeithilfe im Berufskrankheiten-Ermittlungsverfahren (BGIA-Ringbuch, Anhang 9100). Hrsg.: Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz (BGIA), Sankt Augustin 2008.
[125] The Rubber Industry, Bd. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans and their supplements. Vol. 28. International Agency for Research on Cancer (IARC), Lyon, Frankreich, 1982, p. 160.
[126] U. Patent: Low viscous p-phenylene diamine stabilizers. US Patent US 4360621 A vom 16. März 1981, 1981.
[127] *A. Hartwig*, MAK-Commission: N-Phenyl-1-naphthylamin – MAK-Begründung (Nachtrag 2009), 2009.
[128] *A. Hartwig, M. Arand*, MAK Commission: N-Phenyl-1-naphthylamin. The MAK Collection for Occupational Health and Safety, Bd. 6, Nr. 2, p. Doc026, 2021.
[129] *W. Kleemann*: Einführung in die Rezeptentwicklung der Gummiindustrie, Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1966.
[130] *E. Schmidt*: Analyse und industrietoxikologische Bewertung von Vulkanisationsdämpfen mit stickstoffhaltigen Alterungsschutzmitteln (Dissertation), 1982.

[131] Persönliche Mitteilung der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI).
[132] Von der Kohle zum Kautschuk III, Merseburger Beiträge zur Geschichte der chemischen Industrie Mitteldeutschlands, Nr. 3/1996. Hrsg.: Förderverein Sachzeugen der chemischen Industrie e.V. Merseburg.
[133] Mitteilung der Bergbau-Berufsgenossenschaft (heute Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, BGRCI).
[134] *G. Grimmer, K. Naujak, G. Dettbarn*: Beitrag zur Ursachenforschung exogen bedingter Blasencarcinome, Bd. 1 von 2 Forschungsberichtsreihe Humanisierung des Arbeitslebens, Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz, Fb 11, Bremerhaven: Wirtschaftsverlag NW, 1987.
[135] Ermittlung der Benzo[a]pyren-Dosis (BaP-Jahre), BK-Report 1/2022. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin, 2022.
[136] Mitteilung der Bergbau-Berufsgenossenschaft (heute Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie, BGRCI).
[137] *N. Lichtenstein, K. Quellmalz, M. Bernards*: Freisetzung aromatischer Amine aus Rohteerproben bei Temperaturen von 220 bis 240 °C. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft, 69, (2009) Nr. 9, S. 377-380.
[138] Persönliche Mitteilung der Verwaltungs-Berufsgenossenschaft (VBG), 2010.
[139] *J. Bleichert*: Zur Kanzerogenität von Braunkohleschwelteer. Zbl. Arbeitsmed., Bd. 48, Nr. 2, S. 144-149, 1998.
[140] Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 3. Aufl. Hrsg., Bd. 16. Bd.: Soja bis Terpentinöl, München: Urban & Schwarzenberg, 1965.
[141] *U. Knecht, S. Stahl, H. Woitowitz*: Handelsübliche Bitumensorten: PAH-Massegehalte und temperaturabhängiges Emissionsverhalten unter standardisierten Bedingungen. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 59 (1999) Nr. 11/12, S. 429-434.
[142] *D. Walter*: Untersuchungen zum Gehalt von arbeitsmedizinisch-toxikologischen Inhaltsstoffen in Bitumen und Bitumen-Emissionen sowie human-experimentelle Versuche zu deren dermalen Resorption. Dissertation, Universität Gießen, 2006.
[143] Persönliche Mitteilung der Berufsgenossenschaft für Transport und Verkehrswirtschaft (BG Verkehr), 2016.
[144] Geschäftsbericht des Verband der Dach- und Dichtungsbahnen-Industrie (VDD), 1970.
[145] TGL 15722/01: Steinkohlenteer – Erzeugnisse, Präparierte Steinkohlenteere, Steinkohlenteere für Pappentränkung.
[146] TGL 118-0154: Dachdeckungsarbeiten – Ausgabe Dezember 1965, gültig ab 01.07.1966.
[147] Von der Kohle zum Kautschuk III. Hrsg.:Förderverein Sachzeugen der chemischen Industrie e. V. Merseburg.
[148] TGL 22317/01: Bituminöse Bahnen und Schindeln – Dachpappen. Ausgabe Dezember 1979, gültig ab 1.1.1981.
[149] TGL 22317/08: Bituminöse Bahnen und Schindeln – Anwendung und Verarbeitung für Dachdeckungen. Ausgabe Mai 1980, gültig ab 1.2.1981.
[150] TGL 4137: Dachklebemassen. Ausgabe Mai 1965, gültig ab 1.1.1966.
[151] TGL 21231/01: Dämmdach-Klebstoff 80, heiß zu verarbeiten. Ausgabe Dezember 1968, gültig ab 1.1.1969.
[152] TGL 21234/01: Heißklebstoffe auf Bitumenbasis. Ausgabe Dezember 1979, gültig ab 1.1.1981.
[153] TGL 28941/02: Bitumen, bituminöse Straßenbaubindemittel und Bautenschutzstoffe – Teerpech-Anstrichstoffe. Ausgabe Juni 1975, verbindlich ab 01.04.1976.
[154] TGL 10689 Blatt 3 „Bauwerksabdichtung und Schutz gegen Erdfeuchtigkeit, Sickerwasserabdichtung“ und Blatt 4 „Bauwerksabdichtung und Schutz gegen Erdfeuchtigkeit, Sperrmaßnahmen gegen Erdfeuchtigkeit“, April 1970, gültig ab 01.07.1971.
[155] Schreiben der Arbeitshygieneinspektion des Rates der Stadt Sangerhausen vom 06.07.1987.
[156] *N. Lichtenstein, K. Buchwald, M. Hennig, M. Bernards, S. Werner, J. Hahn* et al.: Inhalative Exposition von Dachdeckern gegenüber 2-Naphtylamin und anderen krebserzeugenden aromatischen Aminen bei der Heißverarbeitung von teerhaltigen Klebemassen. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 71 (2011) Nr. 5, S. 199-207.
[157] *H. Franck, G. Collin*: Steinkohlenteer – Chemie, Technologie und Verwendung. Berlin, Springer 1968.
[158] *O.-A. Neumüller* (Hrsg).: Römpps Chemie-Lexikon, 8. Auflage, Bd. 1 von 23: H-L, Stuttgart: Franckh‘sche Verlagshandlung, 1983.
[159] Feuerfestbau. Werkstoffe – Konstruktion – Ausführung, 3. Aufl. Hrsg.: Deutsche Gesellschaft Feuerfest- und Schornsteinbau, Essen: Düsseldorf. Vulkan, 2002.

[160] *G. Routschka, H. Wouthnow*: Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe. Aufbau, Eigenschaften, Prüfung, 6. Aufl. Essen, Vulkan, 2017.
[161] *H. Bolt. K. Golka*: Zur früheren Exposition von Malern gegenüber Azofarbmitteln. Arbeitsmed. Sozialmed. Umvweltmed. 28, S. 417-421, 1993.
[162] RAL – Informationsschrift. Hrsg.: Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung, Sankt Augustin 2007.
[163] 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. 16.
[164] 2. Persönliche Mitteilung der RÜTGERS Germany GmbH.
[165] Persönliche Mitteilung der Cefic – Coal Chemical Sector Group (CCSG), Brüssel, Belgien 2010.
[166] *C. Long, A. Finlay, S. Matthai, D. Davidson*: Area of skin disease can be used to indicate amount of treatment needed. BMJ , Bd. 313, p. 690, 1996.
[167] *J. Hahn*: PAK-Belastungen für Schweißer im Gleisbau?. Arbeit und Gesundheit, Bd. 59, Nr. 5, S. 20, 2008.
[168] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA): IFA-Ringbuch, Anhang 9121: PAK-Belastungen für Schweißer im Gleisbau? Modellversuche zur Nachstellung einer möglichen Belastung mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) beim Verschweißen von Schienen, nicht veröffentlicht, 2008.
[169] *H. Blome, N. Lichtenstein, P. Kredel, U. Goergens*: 2-Naphthylamin – Materialproben, Luftkonzentrationen, Biomonitoring. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 59 (1999) Nr. 11/12, S. 445-446 .
[170] *N. Lichtenstein*: Amine an Arbeitsplätzen, Teil II: Aromatische Amine. Kennzahl 120236. In: IFA-Handbuch Sicherheit und Gesundheitsschutz am Arbeitsplatz, 32. Lfg. V/98. 2. Aufl. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, Berlin 1998.
[171] *S. e. a. Letzel*: Biomonitoring bei Schornsteinfegern. In: Internationales Fachgespräch über Arbeitsmedizin in der Bauwirtschaft, Baden-Baden, 18.-20.3.1996.
[172] DGUV Information 201-027: Handlungsanleitung zur Gefährdungsbeurteilung und Festlegung von Schutzmaßnahmen bei der Kampfmittelräumung. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin 2020.
[173] DGUV Regel 113-003: Regeln für Sicherheit und Gesundheitsschutz beim Zerlegen von Gegenständen mit Explosivstoff oder beim Vernichten von Explosivstoff oder Gegenständen mit Explositvstoff (Explosivstoff-Zerlege- oder Vernichteregel). Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin 1996.
[174] Persönliche Mitteilung Dr. Tobias Bausinger, Fa. Envilytix, Wiesbaden.
[175] Mitteilung aus dem Regierungspräsidium Gießen, Abteilung Staatliches Umweltamt Marburg.
[176] *M. Hagmann, T. Weiß, K. Schaller, J. Angerer*: Belastung und Beanspruchung bei der Entsorgung von Explosivstoffaltlasten – Dosismonitoring und biochemisches Effektmonitoring. Arbeitsmed. Sozialmed. Umweltmed. 39, Nr. 12, S. 612-620, 2004.
[177] Sanierung PAK-haltiger Klebstoffe. Handlungsanleitung zum Entfernen PAK-haltiger Klebstoffe für Holzfußböden. Hrsg.: Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft (BG BAU), Berlin 2015.
[178] Technische Universität München, BayFORREST-Projekt F 189: Wiederverwertung von pechhaltigen Straßenaufbruchmaterialien.
[179] *U. Knecht, H. Woitowitz*: Krebsgefährdung bei Verwendung von Pechbitumen im Straßenbau (PT-AT). Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin: Forschungsbericht Fb 612, Bremerhaven: Wirtschaftsverlag NW, 1990.
[180] *R. Rühl*: Die Bedeutung der Leitsubstanz B[a]P für die Gefährdungsbeurteilung bei PAK-Exposition. Arbeitsmed. Sozialmed. Umweltmed. 34, Nr. 2, S. 59-64, 1999.
[181] *E. Graefe, T. Hellthaler*: Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteer-Industrie, 1958, S. 209.
[182] TGL 2838/01 „Straßenteere“. Ausgabe Januar 1966, verbindlich ab 01.10.1966.
[183] TGL 2835 „Straßenbaubitumen“. Ausgabe 1966.
[184] TGL 2836/01 „Verschnittbitumen“. Ausgabe Januar 1966.
[185] TGL 21609 „Steinkohlenteeröle“. Ausgabe Januar 1966.
[186] TGL 2836 „Verschnittbitumen“. Ausgabe September 1979.
[187] TGL 21199. Ausgabe April 1970, verbindlich ab 1.10.1970.
[188] TGL 21199. Ausgabe März 1975, verbindlich ab 1.7.1975.
[189] TGL 2835 „Straßenbaubitumen“. Ausgabe Februar 1977, gültig ab 1. Januar 1978.
[190] TGL 2836 „Verschnittbitumen“. Ausgabe September 1979, gültig ab 1. Januar 1981.

[191] Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft (BG BAU), Auswertung von Sicherheitsdatenblättern durch GISBAU.
[192] *R. Mombächer*: Holz-Lexikon, 3. Aufl. Hrsg.: DRW, Stuttgart 1988.
[193] *W. Brocker*: Holzbeizen und Holzbeizverfahren. Teil I: Eigenschaften und Wirkungsweise der Holzbeizen. Überblick über den derzeitigen Stand der Entwicklung. Holz-Zbl. , Bd. 86, Nr. 151, S. 2137-2138, 1960.
[194] *W. Brocker*: Holzbeizen und Holzbeizverfahren. Teil II: Farbstoffbeizen – Chemische Beizen – Kombinationsbeizen. Überblick über den derzeitigen Stand der Entwicklung. Holz-Zbl., Bd. 86, Nr. 156, S. 2243-2246, 1960.
[195] *W. Brocker*: Holzbeizen und Holzbeizverfahren. Teil III: Anwendung und Verarbeitung von Holzbeizen. Überblick über den derzeitigen Stand der Beiztechnik. Holz-Zbl., Bd. 87, Nr. 65/66, S. 946-950, 1961.
[196] *W. Brocker*: Holzbeizen und Holzbeizverfahren. Teil IV: Beiztechnik – Auftragsverfahren – Trocknung. Holz-Zbl., Bd. 87, Nr. 87, S. 1348-1351, 1961.
[197] *R. Buchholz*: Zur Entwicklung und Geschichte der synthetischen Holzbeize. Diplomarbeit. Fachhochschule Hildesheim, 2001.
[198] *H. Michaelsen, R. Buchholz*: Vom Färben des Holzes, Petersberg: Michael Imhof, 2006.
[199] *W. Zimmermann*: 4. Beilage zur Deutschen Tischlerzeitung. Günther, Berlin , 1901.
[200] *W. Sonne*: Moderne Holzfärbung durch lichtechte Teerfarbstoffe. Artikelreihe. in: Innen-Dekoration, Bd. 7. Jahrg., Stuttgart 1906.
[201] I. G. Farbenindustrie (Hrsg.): Das Färben von Holz. Schrift I.G.605/Dd., 1931.
[202] *J. Koidl*: Fachkunde für Tischler. Oberflächenbehandlung des Holzes, Wien: Österreichischer Gewerbeverlag, 1952.
[203] *K. Seiffert*: Angewandte Chemie und Physikochemie der Holztechnik, Leipzig: VEB Fachbuchverlag, 1960.
[204] *E. Stock*: Rezepttaschenbuch für Farben, Lacke und chemisch-technische Produkte: Rezepte und Vorschriften, Stuttgart : Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1960.
[205] *H. Wulf*: Große Farbwarenkunde, 6. Aufl. Hrsg., Köln: Rudolf Müller, 1963.
[206] *Z. Myslak, H. Bolt*: Berufliche Exposition gegenüber Azofarbstoffen und Harnblasenrisiko. Zbl. Arbeitsmed., Bd. 38, S. 310-321, 1988.
[207] *N. Lichtenstein, K. Quellmalz, M. Bernards, R. Buchholz, W. Kraus, M. Poppe*: 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.
[208] Arti: Die gelbe Beizbroschüre. S. 54, 1951.
[209] Hesse & Co, Gebrauchsanweisungen für die Lignal Fabrikate, 1961, S. 7.
[210] *S. Hasse (*Hrsg.): Gießerei-Lexikon, 18. Auflage. Berlin: Fachverlag Schiele & Schön, 2001.
[211] *D. Iden, U. Pohlmann, H. Wojtas, F. Winkelmann*: Verbesserung der Form- und Festigkeitseigenschaften bei unterschiedlichen Kernsanden. Gießerei-Praxis, Bd. 6, S. 233, 2004.
[212] *M. Pasternak*, Autorenkollektiv: Fachkunde Gießereitechnik, 2. Aufl. Hrsg., Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1984.
[213] DDR-Betriebsakten der ehemaligen Arbeitshygieneinspektion Leipzig.
[214] Persönliche Mitteilung Prof. W. Tilch, ehemals Technische Universität Bergakademie Freiberg, Gießereiinstitut (Telefonat 2012/13).
[215] *N. Lichtenstein, M. Hennig, M. Kröck, C. Friedrich, U. Pucknat, F. Szczepaniak*: Ein neues Messverfahren für aromatische Amine in Gießereien beim Einsatz des Cold-Box-Verfahrens. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 63 (2003) Nr. 9, S. 351-354.
[216] *K. Golka, S. Kopps, H. Prager, S. von Mende, R. Thiel, O. Jungmann* et al.: Bladder cancer in crack testers applying azo dye-based sprays to metal bodies. J. Toxicol. Environ., Part A, Bd. 75, pp. 566-571, 2012.
[217] *T. Kadhum, S. Kopps, H. Prager, H. Bolt, M. Blaszkewicz, J. Reinders* et al.: Harnblasenkrebs durch Rissprüfanalyse auf Azofarbstoff-Basis. Zbl Arbeitsmed, Bd. 71, S. 1-7, 2021.
[218] Maschinenbau- und Metall-Berufsgenossenschaft (MMBG): Messbericht der MMBG auf der Basis des BGIA-Analysenberichtes 2004/02326 vom 17.8.2004 (unveröffentlicht), 2004.
[219] *H. Käfferlein, M. Zaghow, T. Brüning*: Literaturstudie zur Hautgängigkeit von Azofarbmitteln. BGFA-Info, Bd. 2, S. 12-15, 2009.
[220] *U. Meier-Westhues*: Polyurethane – Lacke, Kleb- und Dichtstoffe (Technologie des Beschichtens). Hannover: Vincentz Network, 2007.
[221] Vosschemie (Hrsg.): Produktinformation Yachtcare, Technisches Datenblatt YC G., Uetersen, 2017.

[222] *W. Mormann, R. Vaquero, K. Seel*: Interactions of aromatic isocyanates with N-acetyl-L-cysteine under physiological conditions: Formation of conjugates, ureas and amines. EXCLI J, Bd. 5, pp. 191-208, 2006.
[223] W. Bartz: Additive für Schmierstoffe. Kontakt & Studium; Bd. 433: Tribologie, Renningen-Malmsheim: Expert, 1994.
[224] Wikipedia: Fuel dye. https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Fuel_dye&oldid=1251757923
[225] Bomin Bunker Holding (Hrsg.): Marine Gasöl (MGO) (unter: News & Info / Glossar), 2015.
[226] Stiftung Warentest (Hrsg.): „45 Jahre test: Rotes und blaues Benzin (4/1966)“, 25 03 2011. https://www.test.de/45-Jahre-test-Spannendes-und-Kurioses-zum-Jubilaeum-4219425-4219701/
[227] Persönliche Mitteilung der Fa. BASF, 1997.
[228] Persönliche Mitteilungen der Fa. ARAL, 1996.
[229] Persönliche Mitteilung der Fa. Shell, 2011.
[230] Wikipedia: Entwicklung der Ottokraftstoffe. https://de.wikipedia.org/wiki/Entwicklung_der_Ottokraftstoffe
[231] Wikipedia: Tetraethylblei. https://de.wikipedia.org/wiki/Tetraethylblei
[232] „Die erste Anti-Klopfmittel-Fabrik“. Chemie Ingenieur Technik, Bd. 38, Nr. 6, S. 698, 1966.
[233] Persönliche Mitteilung der Fa. Octel, 1989.
[234] *C. Zerbe*: Mineralöle und verwandte Produkte – Ein Handbuch für das Laboratorium., 2. Auflage Hrsg., Berlin: Springer, 1969.
[235] „Benzin: Aussterbende Spezies“. in: DER SPIEGEL, Nr. 51, 1988.
[236] *P. Krause*: Der Einfluß umweltmedizinischer Erkenntnisse auf gesundheitspolitische Entscheidungsfindungen am Beispiel der Einführung und Abschaffung von Blei in Motorenbenzin (Dissertation), Freiburg: Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br., 2001.
[237] Wikipdeia: AvGas. https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=AvGas
[238] 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).
[239] The Aeroshell Book (Chapter: Avgas 100LL). https://www.shell.com/business-customers/aviation/aeroshell/knowledge-centre/the-aeroshell-book/_jcr_content/root/main/section/call_to_action/links/item0.stream/1661865089178/532117a417be92af6b0a951a304ada955d588ce5/theaeroshellbook-edition2021.pdf
[240] Europäische Patentschrift: EP 0188786 B1 Kraftstoffe für Ottomotoren, BASF. Veröffentlichungsdatum 16.03.1988, Eingetragen 20.12.1985.
[241] Deutsche Patentschrift: DE102005012807A1 Kraftstoff zum Betreiben von Dieselmotoren; Deutsche BP AG. Veröffentlichungsdatum 28.09.2006, Anmeldedatum 17.03.2005.
[242] „BASF-Produktinformation Kerobit®. https://worldaccount.basf.com/de_DE/welcome.html
[243] Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie (Hrsg.), „Branchenbezogene Merkblätter zur Altlastenbehandlung, Nr.4-Tankstellen/ Tanklager,“ Oktober 2006. https://www.boden.sachsen.de/download/boden/4_TANKSTELLEN_.pdf
[244] John Hogg Technical Solutions Limited, Sicherheitsdatenblatt: Sudan©Rot 500 NF, 2010.
[245] Persönliche Mitteilung der Fa. Ford, 2012.
[246] Persönliche Mitteilung der Fa. Wisura, 2011.
[247] Persönliche Mitteilung der Fa. Zeller + Gmelin, 2011.
[248] Senatskommission zur Prüfung Gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft, MAK- und BAT-Werte-Liste 1982, Stoffliste Kühlschmierstoffe, 37. Lfg., 2003.
[249] Rezepturkarteien der ehemaligen Arbeitshygieneinspektionen Leipzig und Magdeburg.
[250] *N. Lichtenstein, M. Bernards, K. Quellmalz, G. Dettbarn, U. Pucknat, A. Tigler, A. Seidel*: „2-Naphthylamin als Verunreinigung in alten Schmierfetten,“ Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 73 (2013) Nr. 5, S. 197-201.
[251] DIN 6531: Nummernverzeichnis gebräuchlicher Schmierstoffe, 1938; DIN 6565 Maschinenfett (Staufferfett), 1933.
[252] *P. Tamm, W. Ulms*: Schmierpraxis, 2. Aufl. Hrsg., Berlin: VEB Verlag Technik, 1965.
[253] Mineralöle Import und Export GmbH (Hrsg.): Produktkatalog: Ceratin Ceritol, Berlin, 1961.
[254] G. Schneider, P. Pillwitz, R. Siebers: Schmierungspraxis, 7. Aufl. Berlin: VEB Verlag Technik, 1982.
[255] Persönliche Mitteilung Dr. Münnich, ehemals CARL BECHEM GMBH, 2002, basierend auf C. J. Boner: Manufacture and application of lubricating greases, University of California: Reinhold, 1954.
[256] Befragung Schlosser, M. Meier, BGHM, 2014, unveröffentlicht.
[257] *M. Marek, S. Koslitz, M. Fartasch, H. Käfferlein, M. Lieverz, G. Schlüter* et al.: „Untersuchung der dermalen Penetration von Phenyl-2-naphthylamin und 2-Naphthylamin aus Schmierfetten“. In: Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsmedizin und Umweltmedizin, München 2016.

[258] „Kraftfahrt-Bundesamt: Fahrzeugzulassungen (FZ), Bestand an Kraftfahrzeugen nach Umwelt-Merkmalen“, 01 01 2022. https://www.kba.de/DE/Statistik/Produktkatalog/produkte/Fahrzeuge/fz13_b_uebersicht.html
[259] Wikipedia: „Verfügbarkeit von Pkw in der DDR,“ 16.02.2025. https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Verf%C3%BCgbarkeit_von_Pkw_in_der_DDR&oldid=253393043
[260] TGL 2263:2 Flüssige Brennstoffe „Vergaserkraftstoffe“, 1954.
[261] VEB Minol (Hrsg.): Ratgeber Minol für die Landwirtschaft, Berlin, 1964.
[262] TGL 6428, DDR-Standard: Flüssige Brennstoffe „Vergaserkraftstoffe“, 1961, 1963, 1972, 1980.
[263] Reparaturhandbücher und Bedienungsanleitungen von DDR-Fahrzeugen (PKW Trabant 1974, 1987, Wartburg 1966, 1971, 1989, B1000 1967, LKW, Motorrad MZ und verschiedene Landmaschinen).
[264] Agrartechn. 15 (1965) Nr. 10 und Dt. Agrartechn. 16 (1966) Nr. 1.
[265] „Abietinsäure bis Arsenverbindungen“. In Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie., 3. Aufl. Hrsg., Bd. 3, München, Urban & Schwarzenberg, 1953, S. 340.
[266] *G. Theriault, C. Tremblay, S. Cordier, S. Gingras*: „Bladder cancer in the aluminium industry,“ The Lancet, Bd. 323, Nr. 1 (8383), pp. 947-950, 1984.
[267] *R. Roussel, A. Gaboury, C. Larivière*: „Aromatic amines in the workplace atmosphere of an aluminium smelter“. In: Light metals, M. &. M. S. The Minerals, Hrsg., Pittsburgh, Pennsylvania, 1991, pp. 503-507.
[268] *J. Farant, D. Oglivie*: „Investigation of the presence of amino and nitro polycyclic aromatic hydrocarbons in a Söderberg primary aluminium smelter“. AIHA J., Bd. 63, Nr. 6, pp. 721-725, 2002.
[269] Deutscher Bundestag, Enquête-Kommission Schutz des Menschen und der Umwelt, „Die Stoffe, aus denen unsere Kleider sind – Stoffströme in der textilen Bekleidungskette. Kommissionsdrucksache 12/8a vom 1. März 1993“.
[270] Textil- und Bekleidungs-Berufsgenossenschaft, „Erfassungsaktion Farbmittel und Hydrazin“. Der Sicherheitsschirm, Bd. Nr. 2, S. X-XI, 1997.
[271] US Environmental Protection Agency, „Textile Dye Weighing Monitoring Study,“ 1990.
[272] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, „Some Flame Retardants and Textile Chemicals, and Exposures in the Textile Manufacturing Industry“. In: IARC Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, No. 48, 1990.
[273] *R. Platzek, C. Lang*: „Freisetzung aromatischer Amine aus Azofarbstoffen in Textilien durch Hautbakterien“, 2002.
[274] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR): „Einführung in die Problematik der Bekleidungstextilien, aktualisierte Stellungnahme Nr. 041/2021 des BfR vom 8. Juli 2012“.
[275] *S. Nicolai, T. Tralau, A. Luch , R. Pirow*: „A scientific review of colorful textiles,“ J Consum Prot Food Saf, Bd. 16, pp. 5-17, 2021.
[276] *L. Neumeister, M. Bernards, K. Quellmalz, W. Pflaumbaum, N. Lichtenstein*: „Analysen historischer „Columbia-Farbstoffe“ der Farbenfabrik Wolfen im Hinblick auf krebserzeugende Azofarbstoffe“. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 74 (2014) Nr. 11/12, S. 4.
[277] Persönliche Mitteilung der Fa. Chemie GmbH Bitterfeld-Wolfen, 1997.
[278] Technische Universität Dresden, Fakultät Chemie und Lebensmittelchemie: „Historische Farbstoffsammlung. https://tu-dresden.de/mn/chemie/die-fakultaet/farbstoffsammlung
[279] Interchim, Kolorindex 80, Bd. 1, Synthetische Farbstoffe für die Textilindustrie, Halle.
[280] *F. König*: „Das Zurichten und Färben der Felle“. Zeitschrift für angewandte Chemie, Bd. I, S. 529-536, 1914.
[281] *H. Forker*: „Über die biologisch verschiedene Wirksamkeit der einzelnen Ursole“. Aus dem Hygienischen Institut an der Universität Leipzig, 13 11 1935.
[282] TBBG Textil- und Bekleidungs-Berufsgenossenschaft: „Leder-Materialuntersuchungen in der Schuhindustrie und Handwerk“. Der Sicherheitsschirm, Nr. 1/2004, S. 4-5.
[283] TBBG Textil- und Bekleidungsberufsgenossenschaft: „Staubmessungen in Schuhindustrie, Orthopädieschuhtechnik und Schuhreparatur“. Der Sicherheitsschirm, Bd. 4/2002, S. 35-37
[284] Deutsche Krebshilfe e. V. (Hrsg.): Blasenkrebs – Ein Ratgeber für Betroffene, Angehörige und Interessierte. Bonn, 2008.
[285] *K. Norpoth, H. Woitowitz*: Beruflich verursachte Tumore. Köln, Deutscher Ärzte Verlag 1994.

[286] Verband der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie e.V.: Merkblatt: Flüssige Druckfarben. Ausg. 7/1997. Frankfurt am Main, 1997.
[287] Fachgruppe Druckfarben im Verband der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie (Hrsg.): Merkblatt: Pastöse bis dickflüssige Druckfarben, Ausg. 10/2006. Frankfurt am Main, 2006.
[288] Verband der Druckfarbenindustrie: „Ausschlussliste des Verbandes der Druckfarbenindustrie," Erstausgabe Mai 1995. https://www.wirsindfarbe.de/service-publikationen/informationsmaterial-druckfarben
[289] *U. Zorll*: Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Stuttgart: Georg Thieme, 1998.
[290] *H. Knittel*: Pigmente – Herstellung, Eigenschaften, Anwendung, Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1960, S. 702.
[291] Mitteilung der Fa. BASF, 1999.
[292] Mitteilung der Fa. BASF, 1996.
[293] 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).
[294] *U. Korallus*: „Tumoren der Harnwege bei Beschäftigten in der Deutschen Gummiindustrie – ein arbeitsmedizinisches Altlastenproblem". Zbl. Arbeitsmed., Bd. 48, S. 266-274, 1998.
[295] *T. Weiss, T. Brüning, H. Bolt*: „Dephenylation of the rubber chemical N-Phenyl-2-naphthylamine to carcinogenic 2-naphthylamine: A classical problem revisited," Crit. Rev. Toxicol., Bd. 37, pp. 553-566, 2007.
[296] *T. Weiss, H. Bolt, G. Schlüter, S. Koslitz, D. Taeger, P. Welge, T. Brüning*: „Metabolic dephenylation of the rubber antioxidant N-phenyl-2-naphthylamine to carcinogenic 2-naphthylamine in rats". Arch. Toxicol., Bd. 87, pp. 1265-1272, 2013.
[297] *L. Lüersen, T. Wellner, H. Koch, J. Angerer, H. Drexler, G. Korinth*: „Penetration of β-naphthylamine and o-toluidine through human skin in vitro". Arch. Toxicol., Bd. 80, pp. 644-646, 2006.
[298] Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Institut der Ruhr-Universität Bochum (IPA) – Projektnehmer: Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Dermale Penetration und Absorption von N-Phenyl-2-naphthylamin in vitro und dessen Beeinflussung durch Dichlormethan", Bochum 2013.
[299] *S. Koslitz, E. Marek, M. Lieverz, H. Käfferlein, M. Fartasch, G. Schlüter, T. Weiß, T. Brüning*: „Dermale Penetration von N-Phenyl-2-Naphthylamin in vivo.," in 56. Wissenschaftliche Jahrestagung 2016. Deutsche Gesellschaft für Arbeitsmedizin und Umweltmedizin (DGAUM), München, 2016.
[300] *U. Sewekow*: „Ledererzeugnisse im Zeichen der deutschen Verbraucherschutzgesetzgebung". Das Leder, Bd. 9, S. 187-192, 1997.
[301] *A. Mai*: „Test Arbeitshandschuhe". Öko-Test, Bd. 3, 2003.
[302] *E. Fassold, G. Häusler, P. Hohenblum, S. Scharf*: „Azofarbstoffe in Leder und Textilien. Report R-159," Umweltbundesamt Österreich (Hrsg.), Wien, 1999.
[303] „Untersuchungen von Bedarfsgegenständen am Beispiel von Arbeitshandschuhen," Postille, Bd. 137, pp. 2-3. Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Ostwestfalen-Lippe, Detmold 2006.
[304] *T. Siegl*: Lederhandschuhe, Erlangen : Hrsg.: Bayerisches Amt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit, 2006.
[305] *H. Hegenauer*: Fachkunde für Leder verarbeitende Berufe, Essen: Ernst Heyer, 1987.
[306] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. Hrsg., Bd. Vol. A23. Refractory ceramics to silicon carbide, Weinheim: VCH Verlags-Gesellschaft, 1993, pp. 366-417.
[307] „Erläuterung zu N-Phenyl-2-naphthylamin," BArbBl, Bd. 5, p. 70, 1998.
[308] National Institute for Occupational Safety and Health. Division of Standards Development and Technology Transfer (Hrsg.), „Special NIOSH hazard review – Rubber products manufacturing industry," September 1993.
[309] „Richtlinie des Rates vom 27. Juli 1976 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über kosmetische Mittel (76/768/EWG), veröffentlicht am 27. September 1976," Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, Bd. L 262/169, 1976.
[310] „Verordnung über kosmetische Mittel (Kosmetikverordnung) vom 16. Dezember 1977," BGBl., Bd. I, S. 2589, 1977.
[311] „Gesetz über den Verkehr mit Lebensmitteln und Bedarfsgegenständen (Lebensmittelgesetz) vom 30. Nov. 1962," Gesetzblatt der Deutschen Demokratischen Republik, Bd. I, Nr. 12, p. 111 ff., 1962.
[312] Mündliche Mitteilung von Dr. Dalchau, ehemalig Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL).

[313] „Verordnung (EG) Nr. 1223/2009 des europäischen Parlaments und des Rates vom 30. November 2009 über kosmetische Mittel, veröffentlicht am 22. Dezember 2009“. Amtsblatt der Europäischen Union, Bd. L 342/59, 2009.
[314] Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) 530 „Friseurhandwerk“.
[315] *W. Umbach*: Kosmetik und Hygiene von Kopf bis Fuß, 3. Aufl. Hrsg., Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
[316] *F. Kemper*: Haarfarben: Toxikologische Charakterisierung, 5. Aufl. Hrsg., Münster: Eigenverlag, 1992.
[317] *M. Gago-Dominquez, J. Castelao, J. Yuan, M. Yu, R. Ross*: „Use of permanent hair dyes and bladder-cancer risk,“ Int. J. Cancer, Bd. 92, pp. 575-579, 2001.
[318] „List of 117 hair dye substances with an updated safety file“. https://ec.europa.eu/docsroom/documents/13187?locale=de
[319] *F. Hueber-Becker, G. Nohynek, E. Dufour, W. Meuling, A. de Bie, H. Toutain, H. Bolt*: „Occupational exposure of hairdressers to C14-para-phenylenediamine-containing oxidative hair dyes: A mass balance study,“ Food Chem. Toxicol., Bd. 45, pp. 160-169, 2007.
[320] *M. Gube, K. Heinrich, T. Schettgen, P. Brand, T. Kraus*: „Innere Belastung mit aromatischen Diaminen bei Friseuren durch berufliche Anwendung von Oxidations-Haarfarben“. In: Kraus, T.; Gube, M. (Hrsg.), Dokumentation: 49. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsmedizin und Umweltmedizin vom 11.-14. März 2009 in Aachen, p. 157 ff.
[321] *T. Schettgen, A. Musiol, M. Gube, T. Kraus*: „Biomonitoring aromatischer Amine und aromatischer Diamine im Urin nach der Anwendung von Oxidationshaarfarben,“ in Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsmedizin und Umweltmedizin, Stuttgart, Gentner-Verlag, 2008, pp. 497-502.
[322] *H. Bolt, K. Golka*: „The debate on carcinogenity of permanent hair dydes: New insights,“ Crit. Rev.Toxicol., Bd. 37, pp. 521-536, 2007.
[323] *C. La Vecchia, A. Tavani*: „Hair dyes and bladder cancer: An update“. Eur. J. Cancer Prev., Bd. 19, pp. 205-208, 2001.
[324] *B. Takkouche, M. Etminan, A. Montes-Martinez*: „Personal use of hair dyes and risk of cancer: A meta-analysis“. J. Am. Med. Assoc., Bd. 293, pp.2516-2525, 2005.
[325] *K. Golka, R. Böthig, O. Jungmann, M. Forchert, M. Zellner, W. Schöps*: „Berufsbedingte Krebserkrankungen in der Urologie“. Urologe, Bd. 60, pp. 1061-1072, 2021.
[326] *K. Golka, R. Böthig, W. Weistenhöfer, O. Jungmann, S. Bergmann, M. Zellner, W. Schöps*: „Berufsbedingte Krebserkrankungen in der Urologie – aktuelle Erkenntnisse unter Einbeziehung umweltmedizinischer Aspekte“. Die Urologie, Bd. 11, S. 1-8, 2022.
[327] *T. Weiss, H. Schuster, J. Müller, K. Schaller, H. Drexler, J. Angerer, H. Käfferlein*: „Dermal uptake and excretion of 4,4′-methylenedianiline during rotor blade production in helicopter industry – an intervention study“. Ann. Occup. Hyg., Bd. 55, Nr. 8, pp. 886-892, 2011.
[328] *J. Lewalter*: „4,4′-Diaminodiphenylmethane,“ in BAT-value documentations, Bd. Vol. 2. Weinheim, Wiley-VCH, 1994, pp. 203-212.
[329] Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit (BIA), „BIA-Info 3/99: Flüchtige Zersetzungsprodukte von Kunststoffen,“ 1999. https://www.dguv.de/medien/ifa/de/pub/bai/pdf/info0399.pdf
[330] Persönliche Mitteilung der Fa. Hoechst von 1990 bzw. 2021.
[331] DGUV-Regel 113-606: Branche Kunststoffindustrie, Teil 1: Spritzgießen. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), Berlin 2022.
[332] DGUV-Regel 113-011: Sicheres Arbeiten in der Kunststoffindustrie. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), Berlin 2007.
[333] DGUV-Information 213-728: Empfehlungen Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (EGU) nach der Gefahrstoffverordnung. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), Berlin, 2023.
[334] DGUV-Information 213-729: Empfehlungen Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (EGU) nach der Gefahrstoffverordnung. Hrsg: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), Berlin, 2023.
[335] *M. Bastian, T. Hochrein*: Einfärben von Kunststoffen. Produktanforderungen – Verfahrenstechnik – Prüfmethodik. München: Hanser, 2018.
[336] *A. Hartwig*, MAK-Commission: „N,N-Dimethyl-p-toluidin. MAK-Begründung“. MAK Collect Occup Health Saf, Bd. 7, Nr. 2, p. Doc025, 2022.
[337] *H. Sakuma, M. Kusama, S. Munakata, T. Ohsumi, S. Sugawara*: „The distribution of cigarette smoke components between mainstream and sidestream tobacco“. Tabakforsch. Int., Bd. 12, Nr. 2, pp. 63-71, 1983.

[338] *H. Hüner, B. Andrejs, C. Dannenbaum, P. Rietschel, C. Schuh, M. Weigl*: „BGN-Studie zur Messung der ETS-Exposition in gastronomischen Betrieben," in 14. Erfurter Tage. Prävention von arbeitsbedingten Gesundheitsgefahren und Erkrankungen, Jena, 2008.
[339] DGUV-Information 213-583: Verfahren zur Bestimmung von aromatischen Aminen. Hrsg.:Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), Berlin 2019.
[340] *E. Richter*: „Aromatische Amine". in: Lehrbuch der Toxikologie. Mannheim, BI Wissenschaftsverlag 1994.
[341] *J. Schormüller*: Lehrbuch der Lebensmittelchemie, Berlin, Springer 1961.
[342] *J. Tillmans*: Lehrbuch der Lebensmittelchemie, Berlin, Springer 1927.
[343] *H. Druckrey*: „Schutz der Gefährdung der Gesundheit durch Lebensmittelzusätze". Dtsch. med. Wochenschr., Bd. 82, Nr. 32, S. 1310-1316, 1957.
[344] „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 , Bd. L108, S. 19-20, 1976.
[345] „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, Bd. L 195, S. 8-9, 2007.
[346] *A. Clausen*: „Künftig mit Warnhinweis: Azofarbstoffe in Lebensmittel," UGB-Forum, Bd. 5, S. 245-248, 2009.
[347] *F. Schwägele, S. Kleinhenz*: „Echt oder gefärbt". Nachr. Chem., Bd. 55, Nr. 9, S. 877-879, 2007.
[348] „Entscheidung der Kommission vom 21. Januar 2004 über Dringlichkeitsmaßnahmen hinsichtlich Chilis und Chilierzeugnissen". ABl. EG, Bd. L 027, S. 52-54, 2004.
[349] „Entscheidung der Kommission vom 23. Mai 2005 über Dringlichkeitsmaßnahmen hinsichtlich Chilis und Chilierzeugnissen, Kurkuma und Palmöl". ABl. EG, Bd. L 135, S. 34-36, 2005.
[350] „Das Europäische Schnellwarnsystem für Lebens- und Futtermittel (RASFF)". Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL), Braunschweig. https://www.bvl.bund.de/DE/Arbeitsbereiche/01_Lebensmittel/01_Aufgaben/04_Warn_und_Informationssysteme/00_Warn_und_Informationssysteme/01_RASFF/021_aktuelle_rasff_meldungen/aktuelle_meldungen_lm_box.html;jsessionid=8BAB34A3AAAA0DEDA661FB3222B852A4.2_cid37
[351] *G. Lambertz, J. Welling*: Die chemische Zusammensetzung von naturbelassenem Holz. Hrsg.: Johann Heinrich von Thünen-Institut, Hamburg 2010.
[352] *L. Tóth*: Chemie der Räucherung. Weinheim: Verlag Chemie 1983.
[353] Persönliche Mitteilungvon Dr. Fauss, Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gastgewerbe, 2018.
[354] *K. Lense*: Katechismus der Brauerei-Praxis, 13. Auflage. Leinen: Verlag Hans Carl, 1964.
[355] Analysenbericht Nr. 2015 2000. Hrsg.: Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin 2015.
[356] Persönliche Mitteilung der Hersteller-Firma.
[357] Analysenbericht Nr. 2018 2637. Hrsg.: Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin 2018.
[358] Mitteilung des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) auf Anfrage der Sozialversicherung für Landwirtschaft, Forsten und Gartenbau (SVLFG) – Bereich Prävention.
[359] Deutscher Arzneimittel-Codex/Neues Rezeptur-Formularium. Bundesvereinigung Deutscher Apothekerverbände e.V. (ABDA), Berlin: GOVI-Verlag, 2023.
[360] 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). Berlin: Beuth 2012.
[361] 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). Berlin: Beuth 2010.
[362] „Verordnung über die Berufsausbildung im Laborbereich Chemie, Biologie und Lack in der Fassung der Bekanntmachung vom 24. April 2020, die durch Artikel 1 der Verordnung vom 10. Februar 2022 (BGBl. I, S. 174) geändert worden ist". BGBl, S. 868.
[363] „Verordnung über die Berufsausbildung zum Chemikanten/zur Chemikantin,. BGBl, Bd. 33, Nr. Teil I, 10. Juni 2009.
[364] *B. Köhler*: Universität als Vorbild? Arbeitssicherheit in Hochschullabors – Ergebnisse einer Befragung. Internationales Institut für vergleichende Gesellschaftsordnung (IIVG)/Arbeitspolitik des Wissenschaftszentrums Berlin, 1987.
[365] *T. Steinfeldt*: „Der Einfluss einer Leukozytenspermie auf die Morphologie humaner Spermatozoen (Dissertation)". Fachbereich Medizin, Philippsuniversität Marburg, Marburg, 2002.

[366] *A. Vidal*: Ejakulatveränderungen beim chronischen Beckenschmerzsyndrom (chronische Prostatitis)-Entzündungseinfluss auf das Spermiogramm und sekretorische Parameter der männlichen Adnexe (Dissertation). Gießen: Fachbereich Medizin, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2002.

[367] Produktinformation „LeucoScreen“ Semiquantitatives Kit für die histochemische Bestimmung Peroxidase-positiver weißer Blutzellen in menschlichem Sperma (überarbeitet am 05.09.2018). FertiPro, 2018. https://fertipro.com

[368] Produktinformation „LeucoScreen Plus“ Semiquantitatives Kit für die histochemische Bestimmung Peroxidase-positiver weißer Blutzellen in menschlichem Sperma, (überarbeitet am 22.12.2022)“. FertiPro, 2022. https://fertipro.com

[369] FertiPro, „Sicherheitsdatenblatt „LeucoScreen Plus“ Version B 2 (überarbeitet am 13.10.2022),“ 2022. https://fertipro.com

[370] Sicherheitsdatenblatt „Färbelösung für Leukozyten“ Materialnummer 11638 (überarbeitet am 06.03.2024)“. Morphisto, 2024. https://www.morphisto.de

[371] *O. Adler, R. Adler*: „Über das Verhalten gewisser organischer Verbindungen gegenüber Blut, mit besonderer Berücksichtigung des Nachweises von Blut“. Zeitschrift für physiologische Chemie (heute: Biological Chemistry), Bd. 41, S. 59-67, 1904.

[372] Ullmann‘s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th Edition in Print, Bd. Volume 5. Wiley-VCH Verlag, 2011.

[373] *L. Hallmann*: Klinische Chemie und Mikroskopie - ausgewählte Untersuchungsmethoden für das medizinisch-chemische Laboratorium, 9. Auflage. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1960, S. 39, 104, 169-170, 200-201.

[374] *A. Ogilvie*: „Testing for occult blood in faeces. A study of alleges fallacies“. Br Med J, Bd. 1, Nr. 3459, pp. 755-756, 1927.

[375] *N. Henning*: Klinische Laboratoriumsdiagnostik, 3. Auflage Hrsg., München-Berlin-Wien: Urban & Schwarzenberg, 1966, pp. 528-529.

[376] *L. Lichtwitz*: Klinische Chemie, 2. Auflage. Berlin: Julius Springer, 1930, S. 463.

[377] *R. Tauber, F. Perschel*: „Benzidinprobe“. In: Lexikon der Medizinischen Laboratoriumsdiagnostik, Berlin, Springer Reference Medizin, 2018, S. 421-422.

[378] *W. Guder*: „Blut im Urin“. In: Lexikon der medizinischen Laboratoriumsdiagnostik, Berlin, Springer, 2019, S. 470.

[379] *L. Anhäuser* et al.: „Tätigkeiten mit krebserzeugenden aromatischen Aminen bei nasschemischen Analysemethoden in medizinischen Laboren – Modellierung der Exposition“, ASU Ausgabe 02/2025. https://www.asu-arbeitsmedizin.com/wissenschaft/taetigkeiten-mit-krebserzeugenden-aromatischen-aminen-bei-nasschemischen

[380] *K. Leybold*: „Automatisierung der Glucosebestimmung mit o-Toluidin“. Z klin Chem u klin Biochem, Bd. 6, Nr. 1, S. 51-52, 1968.

[381] *E. Hultman*: „Rapid Specific Method for Determination of Aldosaccharides in Body Fluids“. Nature, Bd. 183, S. 108-109, 1959.

[382] *W. Bürgi, M. Mittelholzer*: „The specificity of the ortho-toluidine method for blood sugar determination. Reference to toxicity of ortho-toluidine“. Praxis Bd. 57, Nr. 33, pp. 1135-1138, 1968.

[383] *A. Härtel, R. Helger, H. Lang*: „Die Blutzuckerbestimmung mit der o-Toluidin-Methode ohne Eisessig“. Z klin Chem u klin Biochem, Bd. 7, Nr. Januar, S. 14-17, 1969.

[384] H. Hagedorn, B. Jensen: „Zur Mikrobestimmung des Blutzuckers mittels Ferricyanid“. Biochem Z, Bd. 135, Nr. 46, S. 46-58, 1923.

[385] *A. Härtel, R. Helger, H. Lang*: „Messung von sehr geringen o-Toluidin-Konzentrationen am Arbeitsplatz für die Blutzuckerbestimmung“. Z klin Chem u klin Biochem, Bd. 7, Nr. März, S. 183-184, 1969.

[386] *W. Thomitzek, H. Bemm*: „Intoxikation bei der Blutzuckerbestimmung mit der o-Toluidin-Methode?“. Z klin Chem u klin Biochem, Bd. 7, Nr. 4, S. 361-364, 1969.

[387] *B. Romeis*: Mikroskopische Technik., U. u. S. Böck, Hrsg., 1989.

[388] Sicheres Arbeiten mit chemischen Stoffen in der Pathologie – Handlungshilfe zur Gefährdungsbeurteilung für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen. Hrsg.: Berufsgenossenschaft für Gesundheitsdienst und Wohlfahrtspflege (BGW), Hamburg 2000.

[389] Mutterschutz in der Pathologie. Leitfaden zur Gefährdungsbeurteilung in Pathologien bei Tätigkeiten mit chemischen und biologischen Stoffen unter besonderer Berücksichtigung des Mutterschutzes. Hrsg.: Berufsgenossenschaft für Gesundheitsdienst und Wohlfahrtspflege (BGW), Hamburg 2005.

[390] *B. Highman*: „Improved methods for demonstrating amyloid in parafin sections“. Archives of Pathology, Bd. 41, pp. 559-562, 1946.

[391] Merck: Produktinformation „Mikroskopie Kongorot Färbekit“. Kit für den Nachweis von Amyloid nach Highman. 1.01641.0001 (überarbeitet am 08.01.2021), 2021. www.microscopy-products.com

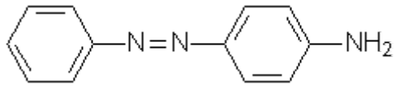
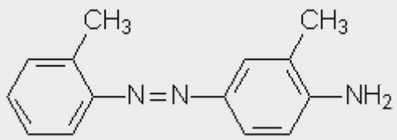
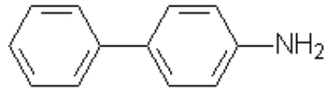
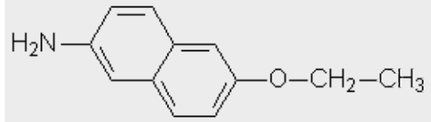
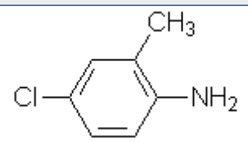
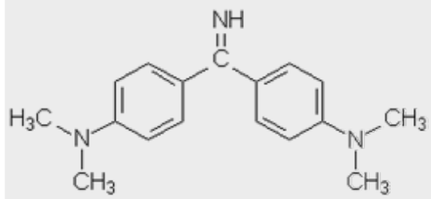
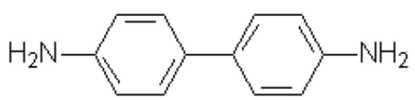
[392] Morphisto: Sicherheitsdatenblatt „Kongorot Stammlösung“ Materialnummer 12558 (überarbeitet am 12.06.2023), 2023. https://www.morphisto.de
[393] *T. Kauppinen, E. Pukkala, A. Saalo, A. Sasco*: „Exposure to chemical carcinogens and risk of cancer among Finnish laboratory workers“. Am J Ind Med, Bd. 44, Nr. 4, pp. 343-350, 2003.
[394] Merck: „Sicherheitsdatenblatt „Toluidinblau O“ (C.I.52040) für die Mikroskopie Certistain®“ Produktnummer 1.04172 (überarbeitet am 11.10.2023), 2023. https://www.sigmaaldrich.com
[395] *M. Bryant, P. Vineis, P. Skipper, S. Tannenbaum*: „Hemoglobin adducts of aromatic amines: associations with smoking status and type of tobacco“. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Bd. 85, Nr. 24, pp. 9788-9791, 1988.
[396] IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen – Losebl.-Ausg. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV). Berlin: Erich Schmidt, 1989.
[397] Methods for the Determination of Hazardous Substances. Health and Safety Executive (HSE), Großbritannien,
[398] Occupational Safety and Health Administration (OSHA), „Index of Sampling and Analytical Method (OSHA 93)“. https://www.osha.gov/sites/default/files/methods/osha-93.pdf
[399] DGUV Information 213-550: Verfahren zur Bestimmung von Auramin. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin 1993.
[400] Occupational Safety and Health Administration (OSHA), „Index of Sampling and Analytical Method (OSHA 65)“, 1989. https://www.osha.gov/sites/default/files/methods/osha-65.pdf
[401] „NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM) – BENZIDINE (NIOSH 5509)“. National Institute for Occupational Safety and Health, 1994. https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/5509.pdf
[402] DGUV Information 213-552: Verfahren zur Bestimmung von 4-Chloranilin. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin 2023.
[403] DGUV Information 213-539: Analysenverfahren zur Bestimmung von 4,4‘-Diaminodiphenylmethan. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin 1994.
[404] Occupational Safety and Health Administration (OSHA), „Index of Sampling and Analytical Method (OSHA 57),“ 1989. https://www.osha.gov/sites/default/files/methods/osha-57.pdf
[405] Occupational Safety and Health Administration (OSHA), „Index of Sampling and Analytical Method (OSHA 71)“, 1989. https://www.osha.gov/sites/default/files/methods/osha-71.pdf
[406] DGUV Information 213-551: Verfahren zur Bestimmung von 3,3‘-Dimethyl-4,4‘-diaminodiphenylmethan. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin 1993.
[407] NNational Institute for Occupational Safety and Health, „NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM) – Ansidine (NIOSH 2514)“, 1994. https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2514.pdf
[408] DGUV Information 213-557: Verfahren zur Bestimmung von 4,4‘-Methylen-bis(N,N-dimethylanilin). Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin 1995.
[409] Occupational Safety and Health Administration (OSHA), „Index of Sampling and Analytical Method (OSHA 73),“ 1988. https://www.osha.gov/sites/default/files/methods/osha-73.pdf
[410] DGUV Information 213-545: Verfahren zur Bestimmung von 2,4-Toluylendiamin. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin 1990.
[411] National Institute for Occupational Safety and Health, „NIOSH Manual of Analytical Methdos (NMAM) – DYES, BENZIDINE-, o-TOLIDINE-, o-DIANISIDINE (NIOSH 5013)“, 1994. https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/5013.pdf
[412] 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). Berlin: Beuth, 2012.
[413] DIN EN ISO 17234-2: Leder – Chemische Prüfungen – Bestimmung bestimmter Azofarbstoffe in gefärbten Ledern – Teil 2: Bestimmung von 4-Aminoazobenzol (6/2011). Berlin: Beuth, 2011.
[414] A. Pindar, H. Tinsley: „Identification by thin-layer chromatography of dyestuffs based on benzidine, o-toluidine or o-dianisidine in consumer fabric dye products“. Analyst, Bd. 109, pp. 1101-1102, 1984.
[415] *N. Lichtenstein, W. Pflaumbaum, K. Quellmalz, M. Bernards, M. Hennig*: „Qualitative Untersuchung von Materialproben auf ihren Gehalt an krebserzeugenden aromatischen Aminen aus Azofarbstoffen“. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 57, Nr. 4, S. 139-145, 1997.
[416] Berufskrankheiten-Dokumentation 2023 (DGUV-Referat Statistik, Abfrage 26.08.2024). Hrsg: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin 2024.

[417] Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products (SCCNFP): „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“, 2022. https://ec.europa.eu/health/archive/ph_risk/committees/sccp/documents/out155_en.pdf
[418] *K. Riewerts*: Kosmetische Mittel vom Kaiserreich bis zur Weimarer Republik: Herstellung, Entwicklung und Verbraucherschutz (Dissertation). Universität Hamburg, 2005, S. 166.
[419] AGS, Hrsg.: „Technische Regeln für Gefahrstoffe: Laboratorien TRGS 526,“ BArbBl, Bd. 5, p. 61, 2001.
[420] Persönliche Mitteilung des Mineralölwirtschaftsverbandes, 2011.
[421] Persönliche Mitteilung der Fa. PCK, Schwedt.
[422] DGUV Information 213-500: Von den Unfallversicherungsträgern anerkannte Analysenverfahren zur Feststellung der Konzentration krebserzeugender Arbeitsstoffe in der Luft in Arbeitsbereichen. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin 2015.
[423] Verordnung (EG) 1272/2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen. ABl. EU (2008) Nr. L 353, S. 1-1355.
[424] Rubber composition and method of preserving rubber. US Patent US 2072596 A vom 22. Januar 1931.
[425] Vulcanizing with quinone oximes. US Patent US 2524977 A vom 12. Februar 1947.
[426] *Y. Masuda, K. Mori, M. Kuratsune*: 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
[427] N-Phenyl-1-naphthylamine – Concise International Chemical Assessment Document 9. Weltgesundheitsorganisation (WHO), Genf, Schweiz, 1998.
[428] *C. Graebe*: „Ueber die Reaktionsfähigkeit der Naphthole“. Ber. dt. chem. Ges, Bd. 13, Nr. 2, S. 1849-1851, 1880.
[429] Beschäftigung, Soziales und Integration, Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits (SCOEL) for 4,4′-Diaminodiphenylmethane [MDA]; SCOEL/SUM/107. Europäische Kommission, Brüssel, Belgien, 2012.
[430] CNESST (Ausschuss für Normen, Gleichbehandlung, Gesundheit und Sicherheit), Quebec, Kanada, 2018.
[431] EPA (US Environmetal Protection Agency), p-Phenylenediamine.
[432] IInternational Agency for Research on Cancer: 2-Naphthylamine. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Vol. 100F. Lyon, Frankreich, 2012.
[433] *E. Schmidt, K. Lohs, J. Otto*: „Industrietoxikologische Bewertung von Vulkanisationsdämpfen unter besonderer Berücksichtigung stickstoffhaltiger Alterungsschutzmittel“. Z. ges. Hyg., Bd. 29, Nr. 8, S. 452-456, 1983.
[434] Persönliche Mitteilung von Dr. Erhardt, Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie (BG RCI), Heidelberg.
[435] J. Heyden: „Einfluss der Lagerungsbedingungen auf die perkutane Penetration von Chemikalien am Beispiel von exzidierten Schweinehäuten – Bachelorarbeit Technische Universität Dortmund“. Dortmund, 2015.
[436] *E. Marek, S. Koslitz, M. Fartasch, T. Weiß, H. Käfferlein, T. Brüning*: „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.
[437] DIN EN 14362: Textilien – Verfahren für die Bestimmung bestimmter aromatischer Amine aus Azofarbstoffen – Teil 1: Verwendungsnachweis bestimmter Azofarbstoffe ohne vorherige Extraktion (12/2003). Berlin, Beuth 2003.
[438] DIN EN 14362: Textilien – Verfahren für die Bestimmung bestimmter aromatischer Amine aus Azofarbstoffen – Teil 2: Verwendungsnachweis bestimmter Azofarbstoffe durch Extraktion der Fasern (12/2003). Berlin, Beuth 2003.
[439] DDIN EN ISO 17234 (Entwurf): Leder – Chemische Prüfungen – Bestimmung bestimmter Azofarbstoffe in gefärbten Ledern (3/2008). Berlin, Beuth 2008.
[440] „Pschyrembel online: Benzidinprobe,“ 2024. https://www.pschyrembel.de/Benzidinprobe/K03L9#:~:text=FeedbackFr%C3%BCher%20angewendetes%20Verfahren%20zum%20unspezifischen,von%20Benzidin%20zu%20Benzidinblau)%20beruht
[441] BK-Report 1/2019 „Aromatische Amine“. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin 2019.

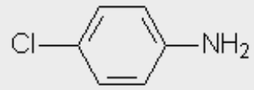
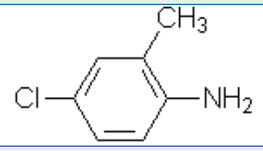
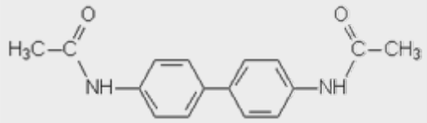
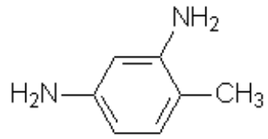
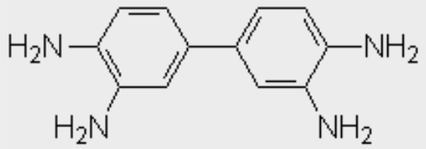
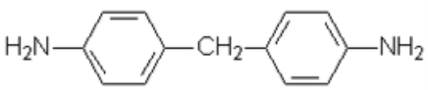
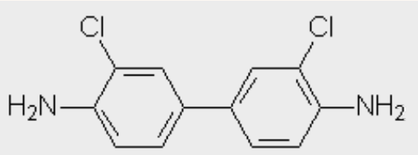
24 Anhang

24.1 Synonyme Bezeichnungen und physikalische Daten für krebserzeugende aromatische Amine

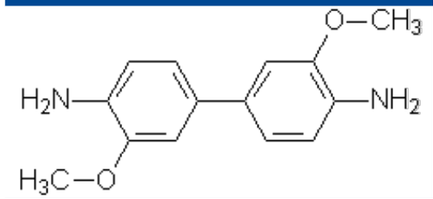
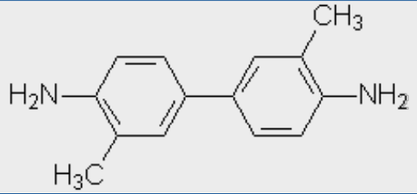
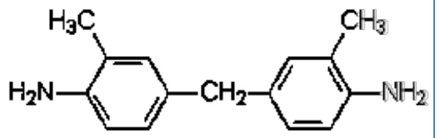
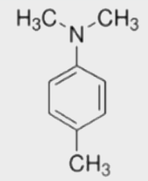
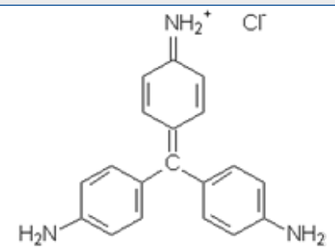
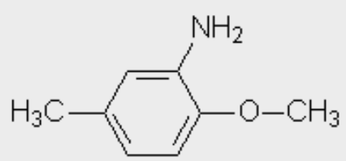
24 Anhang

Amin	Synonyme	CAS-Nummer	Strukturformel	Schmelzpunkt in °C	Siedepunkt in °C bei 1 013 hPa	Kennzeichnung als hautgängig	Kanzerogenität nach CLP (TRGS 905)
4-Aminoazobenzol	4-(Phenylazo)anilin 4-(Phenyldiazenyl)anilin 1-Amino-4-(phenylazo)benzol p(Phenylazo)anilin AAB p-Aminodiphenylimid p-Phenylazophenylamin	60-09-3		123 ... 126	> 360	-	K1B
2-Aminoazotoluol	4Amino2′,3dimethylazobenzol 4-o-Tolylazo-o-toluidin o-Aminoazotoluol	97-56-3		101 ... 102		H	K1B
4-Aminobiphenyl	4-Aminodiphenyl p-Phenylanilin Biphenyl-4-ylamin p-Aminobiphenyl p-Aminodiphenyl 4-Biphenylamin Xenylamin	92-67-1		52 ... 54	302	H	K1A
6-Amino-2-ethoxy-naphthalin	2-Amino-6-ethoxynaphthalin 6-Ethoxy-2-naphthylamin	293733-21-8				-	K2
4-Amino-3-fluorphenol	2-Fluor-4-hydroxyanilin 1-Amino-2-fluor-4-hydroxybenzol	399-95-1		137 ... 139		-	K1B
Auramin Auraminhydrochlorid	Auraminbase Auremine Tetramethyldiaminodiphenylacetimin Glauramin 4,4′-Imidocarbonylbis(N,N-dimethylanilin) 4,4′-Dimethylaminobenzophenonimid 4,4′-Carbonimidoylbis(N,N-dimethylanilin) Bis(p(dimethylamino)phenyl)methyleneimin	492-80-8		136		-	K2 (K1B) K2 (K1B)
Benzidin	Benzidin-Base 4,4′-Diaminodiphenyl 4,4′-Diaminobiphenyl p,p′-Bianilin Paradiaminodiphenyl Biphenyl-4,4′-diyldiamin 4,4′-Bianilin 4,4′-Biphenyldiamin	92-87-5		128	402 (987 hPa)	H	K1A

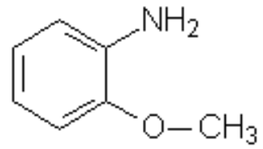
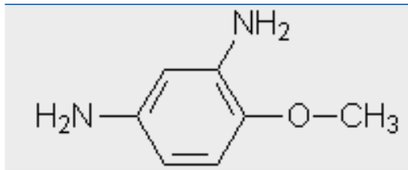
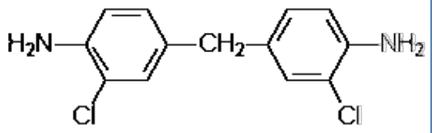
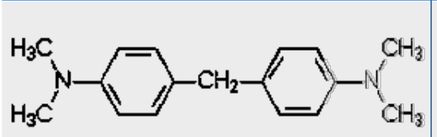
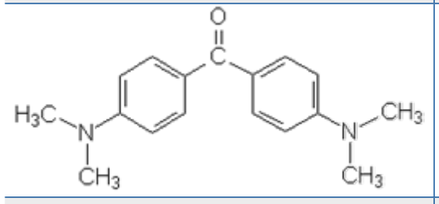
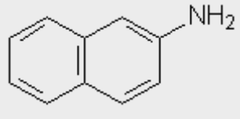
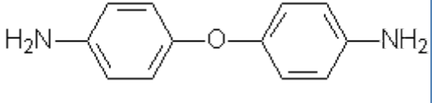
24 Anhang

Amin	Synonyme	CAS-Nummer	Strukturformel	Schmelzpunkt in °C	Siedepunkt in °C bei 1 013 hPa	Kennzeichnung als hautgängig	Kanzerogenität nach CLP (TRGS 905)
4-Chloranilin	1-Amino-4-chlorbenzol p-Chloranilin (4-Chlorphenyl)amin	106-47-8		ca. 70	232	H	K1B
4-Chlor-o-toluidin	1-Amino-4-chlor-2-methylbenzol 4-Chlor-2-methylanilin 2-Amino-5-chlortoluol 5-Chlor-2-aminotoluol	95-69-2		30	241	H	K1B (K1A)
N,N′-Diacetylbenzidin	N,N′-(1,1′-Biphenyl-4,4′-diyl)bisacetamid	613-35-4		314 ... 316		H	K1B
2,4-Diaminotoluol	4Methylmphenylendiamin 2,4Tolamin 4Methyl1,3phenylendiamin asym.-m-Toluylendiamin 2,4-Toluylendiamin 3-Amino-p-toluidin 1,3Diamino-4methylbenzol 2,4-TDA Toluol-2,4-diamin MTD	95-80-7		96 ... 99	284 ... 286	H	K1B
3,3′-Diaminobenzidin	Biphenyl-3,3′,4,4′-tetrayltetraamin 3,3′,4,4′-Tetraaminobiphenyl	91-95-2		175 ... 177		H	K1B
4,4′-Diaminodiphenylmethan	DADM DAPM Bis(p-aminophenyl)methan Dianilinmethan 4,4′-Methylendianilin Methylenbisanilin Bis(4-aminophenyl)methan DDM DDPM 4-(4-Aminobenzyl)anilin	101-77-9		92	398	H	K1B
3,3′-Dichlorbenzidin	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	91-94-1		132 ... 133		H	K1B

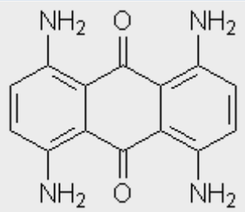
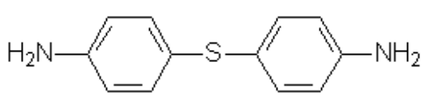
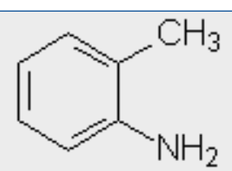
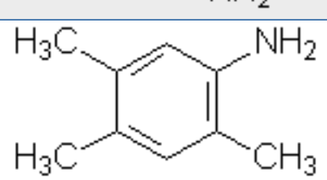
24 Anhang

Amin	Synonyme	CAS-Nummer	Strukturformel	Schmelzpunkt in °C	Siedepunkt in °C bei 1 013 hPa	Kennzeichnung als hautgängig	Kanzerogenität nach CLP (TRGS 905)
3,3′-Dimethoxybenzidin	o-Dianisidin 3,3′-Dimethoxybiphenyl-4,4′-diamin 4,4′-Diamino-3,3′-dimethoxybiphenyl	119-90-4		137		H	K1B
3,3′-Dimethylbenzidin	4,4′-Diamino-3,3′-dimethylbiphenyl 4,4′-Bis(o-tolui-din) o-Tolidin 3,3′-Dimethylbiphenyl-4,4′-diamin 4,4′-Diamino-3,3′-dimethyldiphenyl Bianisidin Diaminoditolyl 4,4′-Di-o-toluidin 4,4′-Bi-o-toluidin	119-93-7		129	301	H	K1B
3,3′-Dimethyl-4,4′-diaminodiphenylmethan	4,4′-Methylendi-o-toluidin 4,4′-Methylenbis(2-methylanilin) Me-MDA MBOT Tolidinbase DADPM DAPM	838-88-0		155	230 ... 235 (10 ... 11 hPa)	H	K1B
N,N-Dimethyl-o-Toluidin	N,N,4-Trimethylanilin 4-(Dimethylamino)toluol 4-Dimethyl-aminotoluol, 4-Dimethyl-p-toluidin	99-97-8		-15	211	?	K1B
4,4′-(4-Iminocyclohexa- 2,5-dienyliden-methylen)- dianilinhydrochlorid	Parafuchsin C.I. Basic Red 9	569-61-9		268 ... 270**		-	K1B
p-Kresidin	6-Methoxy-m-toluidin 5-Methyl-o-anisidin 3-Amino-4-methoxytoluol 2-Methoxy-5-methylanilin 1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol	120-71-8		50 ... 52	235	H	K1B

24 Anhang

Amin	Synonyme	CAS-Nummer	Strukturformel	Schmelzpunkt in °C	Siedepunkt in °C bei 1 013 hPa	Kennzeichnung als hautgängig	Kanzerogenität nach CLP (TRGS 905)
2-Methoxyanilin	o-Anisidin 1-Amino-2-methoxybenzol 2-Methoxyphenylamin o-Aminoanisol 2-Aminoanisol o-Anisylamin o-Methoxyanilin 2-Anisidin	90-04-0		5	225	H	K1B
4-Methoxy-m-phenylen-diamin	2,4-Diaminoanisol 2,4Diaminophenylmethylether 3-Amino-4-methoxya-nilin 3-Amino-p-anisidin 2,4-Diamino-1-methoxybenzol 4-MMPD	615-05-4		67 ... 68		H	K1B
4,4′-Methylenbis- (2-chloranilin)	2,2′Dichlor4,4′methylendianilin MOCA 4,4′-Diamino-3,3′-dichlordiphenylmethan Cl-MDA DACPM MBOCA	101-14-4		110	202 bis 204 (0,04 hPa)	H	K1B
4,4′-Methylenbis- (N,N-dimethylanilin)	N,N,N′,N′-Tetramethyl-4,4′-methylendianilin 4,4′Bis(dimethylamino)diphenylmethan N,N,N′,N′-Tetramethyl-4,4′-diamino- diphenylmethan Tetramethyldiaminodiphenylmethan	101-61-1		90 ... 91	390	-	K1B
Michlers Keton	4,4′-Bis(dimethylamino)-benzophenon N,N,N′,N′-Tetramethyl-4,4′-diaminobenzo- phenon	90-94-8		172 ...175	> 300**	-	K1B
2-Naphthylamin	beta-Naphthylamin 2-Aminonaphthalin BNA	91-59-8		113	306	(H)	K1A
4,4′-Oxydianilin	4,4′Diaminodiphenylether Bis(p-aminophenyl)ether ODA Bis(4aminophenyl)ether 4,4′-DADPE 4,4′-Diaminobiphenyloxid Oxybis(4-aminobenzol)	101-80-4		189 ... 192**		H	K1B

24 Anhang

Amin	Synonyme	CAS-Nummer	Strukturformel	Schmelzpunkt in °C	Siedepunkt in °C bei 1 013 hPa	Kennzeichnung als hautgängig	Kanzerogenität nach CLP (TRGS 905)
1,4,5,8-Tetraamino- anthrachinon	C.I. Disperse Blue 1	2475-45-8		331 ... 332		-	K1B
4,4'-Thiodianilin	Bis(4-aminophenyl)sulfid 4,4'Diaminodiphenylsulfid 4,4'-Diaminodiphenylthioether	139-65-1		108		H	K1B
o-Toluidin	o-Aminotoluol o-Methylanilin 2-Methylanilin 2-Aminotoluol 1-Amino-2-methylbenzol o-Tolylamin	95-53-4		-16	200	H	K1B
2,4,5-Trimethylanilin	1-Amino-2,4,5-trimethylbenzol (2,4,5-Trimethylbenzol)amin psi-Cumidin Pseudocumidin	137-17-7		68	234	H	K1B

24.2 DDR-Produkte mit krebserzeugenden aromatischen Aminen

Tabelle 39 zeigt in der DDR verwendete oder produzierte Produkte, die mindestens ein krebserzeugendes aromatisches Amin enthielten (der Auszug erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit).

Tabelle 39:
DDR-Produkte mit krebserzeugenden aromatischen Aminen

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′-Dimethoxy-benzidin, Phenyl-J-Säure	VEB Chemiekombinat Bitterfeld
Columbiablau	B 333 %	3,3′-Dimethoxybenzidin 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	1986 Azofarbstoff Zwischenprodukte: 3,3′-Dimethoxy-benzidin, 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] benzo-phenon	VEB Fotochemische Werke Berlin
Goralin-Augenbrauen- und Wimpernfarbe	ohne	Diaminoanisol p-Aminophenol (Ursol P Base) m-Aminophenol (Ursol EG) m-Phenylendiamin	Öl-in-Wasser-Emulsion Farbbasen: enthalten m-Diaminoanisol (Ursol SLA), zur Nuancierung kleine Mengen p-Aminophenol (Ursol P Base), m-Aminophenol (Ursol EG), m-Phenylendiamin (Ursolbraun G) und kleine Anteile Resorcin Hennapulver	Fa. F. R. Müller Gebr. Berlin
Härter	MDA	4,4′-Diaminodiphenylmethan Stellungsisomere	Heißhärter	
Härter	105	4,4′-Diaminodiphenylmethan Stellungsisomere	Verschiedene Stellungsisomere	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“

24.3 Hintergrundbelastung – Aromatische Amine in verschiedenen Untersuchungsmedien

Tabelle 40:
Hintergrundbelastung – Aromatische Amine in verschiedenen Untersuchungsmedien

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	2000 bis 3300	20 bis 70	5 bis 140
Innenräume (Bereich)	ng/m³	3 bis 23	bis 0,5	bis 0,2
Außenluft (Bereich)	ng/m³	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

(R = Raucher, NR = Nichtraucher; Literaturquellen: [82 bis 84, 86 bis 91, 395]

24.4 Analytik

24.4.1 Aromatische Amine in Luft

Für die Messung aromatischer Amine in der Luft am Arbeitsplatz werden für die Probenahme unter anderem 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 41**.

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 Dampffraktion 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.

Tabelle 41:
Messverfahren für aromatische Amine

Amin	CAS-Nr.	Messverfahren	Erscheinungsdatum
Amine, aromatische		IFA 6075 [396]	1992
Aromatic amines		MDHS 75 [397]	1993
Aromatische Amine		DGUV Information 213-583 [339]	2019
4-Aminobiphenyl	92-67-1	DGUV Information 213-583 [339] OSHA 93 [398]	2019 1982
Auramin	492-80-8	DGUV Information 213-550 [399]	1993
Benzidin	92-87-5	OSHA 65 [400] NIOSH 5509 [401]	1989 2016
p-Chloranilin	106-47-8	OSHA PV2109 [402]	1986
4,4′-Diaminodiphenylmethan	101-77-9	DGUV Information 213-539 [403] IFA 6820 [396] OSHA 57 [404]	1994 2004 1989
3,3′-Dichlorbenzidin	91-94-1	NIOSH 5509 [401] OSHA 65 [400]	2016 1989
3,3′-Dimethoxybenzidin	119-90-4	OSHA 71 [405]	1989
3,3′-Dimethyl-4,4′-diaminodiphenylmethan	838-88-0	DGUV Information 213-551 [406]	1993
2-Methoxyanilin	90-04-0	NIOSH 2514 [407]	2016
4,4′-Methylenbis(2-chloranilin)	101-14-4	OSHA 71 [405]	1989
4,4′-Methylenbis(N,N-dimethylanilin)	101-61-1	DGUV Information 213-557 [408]	1995
2-Naphthylamin	91-59-8	DGUV Information 213-583 [339] OSHA 93 [398]	2019 1992
o-Toluidin	95-53-4	DGUV Information 213-583 [339] IFA 8775 [396] OSHA 73 [409] OSHA 71 [405]	2019 2004 1988 1989
2,4-Toluylendiamin	95-80-7	DGUV Information 213-545 [410] OSHA 65 [400]	1990 1989

24.4.2 Azofarbstoffe

Für die Messung von Azofarbstoffen gibt es unseres Wissens derzeit nur ein veröffentlichtes Luftmessverfahren für Arbeitsplätze (NIOSH 5013 [411]), das für die Messung von Benzidin-, o-Toluidin- und 3,3′-Dimethoxybenzidin-Farbstoffen teilvalidiert ist. 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.

- Textilien: DIN EN 14362-1 und -3: Verfahren für die Bestimmung bestimmter aromatischer Amine aus Azofarbstoffen [360, 412]
- Leder: DIN EN ISO 17234-1 und -2: Chemische Prüfungen zur Bestimmung bestimmter Azofarbstoffe in gefärbten Ledern [361, 413]

Darüber hinaus kann die Analyse auf potenziell freigesetzte aromatische Amine aus Azofarbstoffen auch nach reduktiver Azo-Spaltung mit Zinn(II)chlorid/ Salzsäure [414] und anschließender gaschromatographischer/massenspektrometrischer Analyse [415] erfolgen. Das entsprechende Vorgehen ist im Folgenden beschrieben:

Es werden ca. 100 mg der Probe eingewogen, mit 1,5 ml 0,05 M H_2SO_4 versetzt und zum Durchfeuchten 30 min. stehen gelassen. Danach wird 1 ml $SnCl_2$/HCl-Lösung (250 mg $SnCl_2$ in 1 ml konz. HCl) zugegeben und 20 min. unter Schütteln bei 50 °C temperiert. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 20%iger NaOH-Lösung alkalisch gestellt, 5 ml Toluol und 10 µl interne Standard-Lösung (Naphthalin-d8, Anthracen-d10) zugegeben und 15 min. geschüttelt. Anschließend wird die Lösung zentrifugiert, die Toluolphase abgenommen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Von dieser Probelösung wird 1 ml mit 50 µl Heptafluorbuttersäureanhydrid (HFBA) als Derivatisierungsmittel versetzt und nach 15 min. schütteln zweimal mit Reinstwasser zur Entfernung des HFBA-Überschusses ausgeschüttelt. Mit der abgetrennten Toluolphase erfolgt die gaschromatographisch-massenspektrometrische Bestimmung [276].

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 Anthrachinionfarbstoff 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 [300].

24.4.3 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).

Bei Ermittlungen zur BK-Nr. 1301 können Biomonitoring-Ergebnisse prinzipiell Hinweise auf Art und Ausmaß der Einwirkung geben. Da die Expositionen aber häufig viele Jahre zurückliegen und entsprechende Messungen aus der jeweiligen Zeit unter Exposition – z. B. aus arbeitsmedizinischen Vorsorgen – selten vorliegen, ist das Biomonitoring in der Praxis meist von eher untergeordneter Bedeutung.

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 Matrizes 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 Analysenergebnissen führen und werden zumeist nur in Verfahren eingesetzt, die sich auf einen einzelnen Analyten konzentrieren.

24.4.4 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).

24.4.5 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 Sulfinsäureamids 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 Biomonitoring-Werten 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).

24.5 Statistische Daten der Berufskrankheitsfälle

Datenbasis für alle Tabellen und Abbildungen in diesem Kapitel bilden die Geschäftsergebnisse der gewerblichen Berufsgenossenschaften und der Unfallversicherungsträger der öffentlichen Hand [416]. Die Zahl der Verdachtsanzeigen ist bis zum Jahr 2020 relativ kontinuierlich angestiegen (**Abbildung 45**). In den Jahren 2021 bis 2023 zeigt sich sowohl bei der Zahl der Verdachtsanzeigen als auch bei der Zahl der Anerkennungen und der neuen BK-Renten ein Rückgang (**Abbildung 46**). Die Anzahl der Todesfälle infolge einer Berufskrankheit im Verhältnis zu den neuen BK-Renten legt nahe, dass diese Berufskrankheit nicht immer tödlich verläuft (**Tabelle 42**). Tabelle 43 zeigt, dass die meisten Verdachtsanzeigen insgesamt bei den Berufsgenossenschaften BGHM, BG RCI und BG BAU eingehen. Die höchste Zahl von Anerkennungen insgesamt verzeichnen die Berufsgenossenschaften BG RCI, BG BAU sowie die Berufsgenossenschaft für Gesundheitsdienst und Wohlfahrtspflege (BGW) (Tabelle 44). Die mittlere Latenzzeit der im Zeitraum 1995 bis 2023 erstmalig anerkannten Fälle liegt bei 44 Jahren (Standardabweichung: 14 Jahre). Bei ca. 50 % der Fälle liegt der Beginn der Einwirkung im Jahr 1960 oder später. Bei der Interpretation der Latenzzeit und des Beginns der Einwirkung ist jedoch zu berücksichtigen, dass in den meisten Fällen nicht feststellbar ist, welcher Zeitpunkt der Einwirkung relevant für die Erkrankung war (schwankende Exposition, Expositionsspitzen). Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass die BKNr. 1301 auch in den nächsten Jahren eine bedeutende Rolle in der Praxis der Unfallversicherungsträger einnehmen wird.

Tabelle 42:
Fallzahlen zu BK-Nr. 1301 (inkl. DDR-BK-Nr. 91)

Jahr	Anzeigen auf Verdacht einer Berufskrankheit Anzahl	Anerkennungen* Anzahl	Neue BK-Renten Anzahl	Todesfälle infolge einer Berufskrankheit Anzahl
1995 bis 1999	1 526	399	373	111
2000 bis 2004	2 181	524	473	128
2005 bis 2009	4 543	603	538	123
2010 bis 2014	6 344	828	753	183
2015 bis 2019	7 552	887	797	199
2020	2 374	155	158	31
2021	1 966	114	116	41
2022	1 947	87	83	42
2023	1 892	80	74	35

* Ab 2019: Erstmalige Anerkennungen. © DGUV Referat Statistik; erstellt am 26.08.2024

Abbildung 45:
Zahl der Anzeigen auf Verdacht einer Berufskrankheit BK-Nr. 1301 (inkl. DDR-BK-Nr. 91) in den Jahren 1995 bis 2023

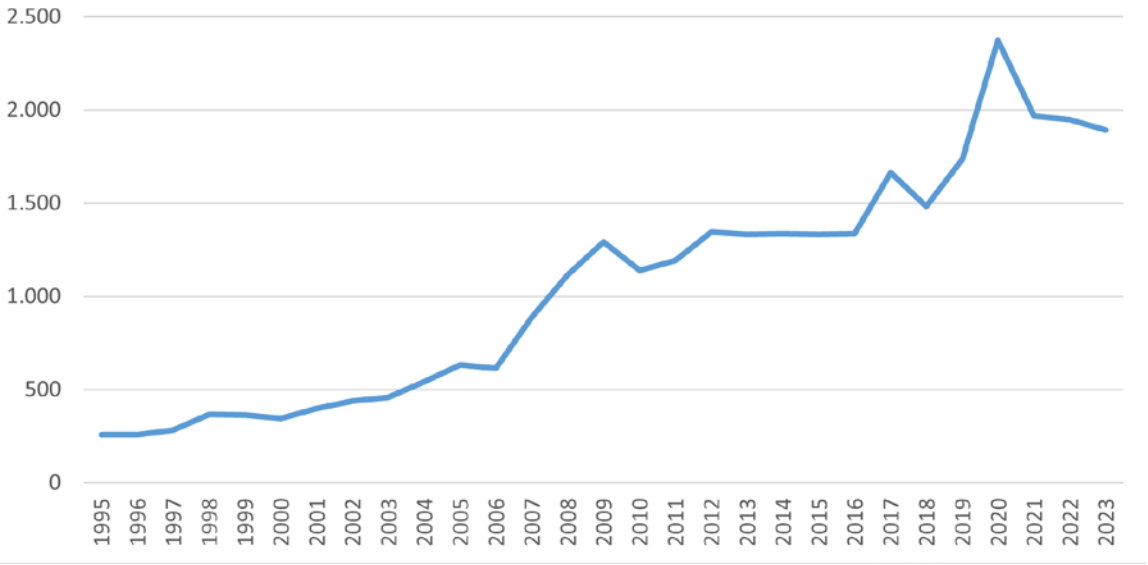


Abbildung 46:
Zahl der Anerkennungen und neuen BK-Renten einer BK-Nr. 1301 (inkl. DDR-BK-Nr. 91) in den Jahren 1995 bis 2023
(* ab 2019: erstmalige Anerkennungen)

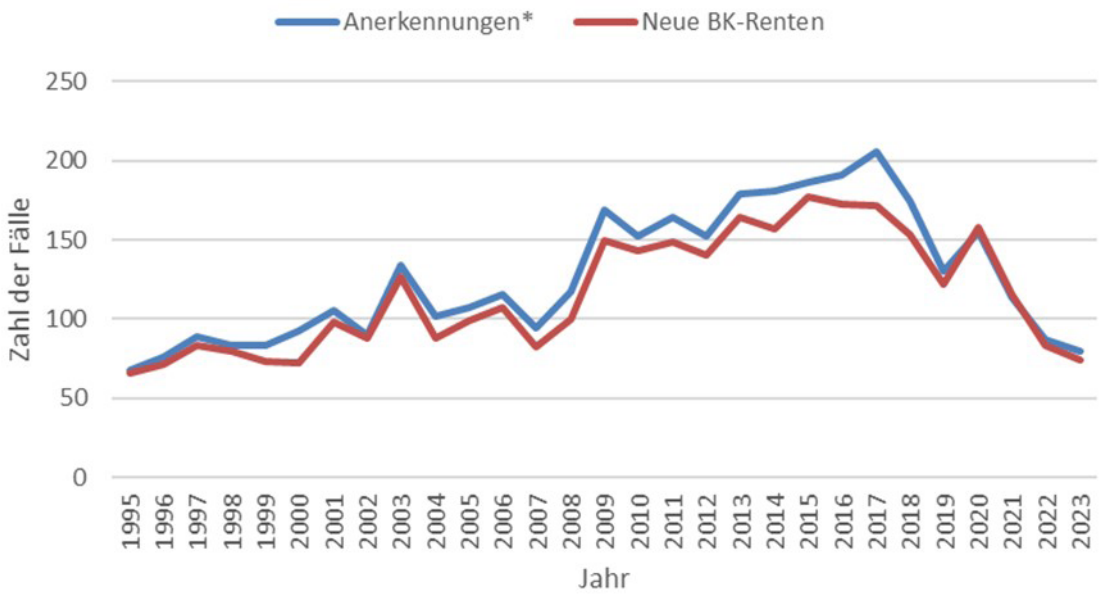


Tabelle 43:
Anzeigen auf Verdacht einer Berufskrankheit BK-Nr. 1301 nach UV-Trägern im Zeitraum von 1995 bis 2023

Geschäfts- und Rechnungsergebnisse der gewerblichen Berufsgenossenschaften und der Unfallversicherungsträger der öffentlichen Hand										
UV-Träger	**1995-1999 Anzahl**	**2000-2004 Anzahl**	**2005-2009 Anzahl**	**2010-2014 Anzahl**	**2015-2019 Anzahl**	**2020 Anzahl**	**2021 Anzahl**	**2022 Anzahl**	**2023 Anzahl**	**Gesamt Anzahl**
BG Rohstoffe und chemische Industrie	675	774	1 280	1 769	1 604	378	338	353	305	7 476
BG Holz und Metall	211	398	1 078	1 522	2 006	681	606	587	571	7 660
BG Energie Textil Elektro Medienerzeugnisse	156	239	523	722	927	270	234	272	252	3 595
BG der Bauwirtschaft	243	408	769	1 185	1 623	553	392	385	394	5 952
BG Nahrungsmittel und Gastgewerbe	13	20	53	39	51	23	16	8	12	235
BG Handel und Warenlogistik	67	74	185	217	258	93	82	85	82	1 143
BG Verkehrswirtschaft Post Logistik Telekommunikation	17	32	96	157	184	79	67	69	50	751
VerwaltungsBG	38	58	143	209	223	72	64	49	44	900
BG für Gesundheitsdienst und Wohlfahrtspflege	28	70	237	267	349	92	87	68	94	1 292
UV-Träger der öffentlichen Hand	78	108	179	257	327	133	80	71	88	1 321
Gesamt	**1 526**	**2 181**	**4 543**	**6 344**	**7 552**	**2 374**	**1 966**	**1 947**	**1 892**	**30 325**

© DGUV Referat Statistik; erstellt am 26.08.2024

Tabelle 44:
Anerkannte Berufskrankheit nach UV-Trägern im Zeitraum von 1995 bis 2023 (inkl. DDR-BK-Nr. 91)

Geschäfts- und Rechnungsergebnisse der gewerblichen Berufsgenossenschaften und der Unfallversicherungsträger der öffentlichen Hand Anerkennungen*BK-Nr. 1301 (inkl. DDR-BK-Nr. 91)										
UV-Träger	**1995-1999 Anzahl**	**2000-2004 Anzahl**	**2005-2009 Anzahl**	**2010-2014 Anzahl**	**2015-2019 Anzahl**	**2020 Anzahl**	**2021 Anzahl**	**2022 Anzahl**	**2023 Anzahl**	**Gesamt Anzahl**
BG Rohstoffe und chemische Industrie	216	271	210	254	175	33	15	8	12	1.194
BG Holz und Metall	32	23	61	92	104	14	8	14	17	365
BG Energie Textil Elektro Medienerzeugnisse	17	39	46	68	52	8	15	7	12	264
BG der Bauwirtschaft	96	125	121	212	321	52	42	24	14	1.007
BG Nahrungsmittel und Gastgewerbe	0	0	1	1	1	0	0	0	0	3
BG Handel und Warenlogistik	11	6	10	20	14	6	7	3	1	78
BG Verkehrswirtschaft Post Logistik Telekommunikation	8	5	8	6	12	3	2	0	1	45
VerwaltungsBG	7	9	6	13	10	2	2	5	2	56
BG für Gesundheitsdienst und Wohlfahrtspflege	7	37	130	147	163	33	18	22	17	574
UV-Träger der öffentlichen Hand	5	9	10	15	35	4	5	4	4	91
Gesamt	**399**	**524**	**603**	**828**	**887**	**155**	**114**	**87**	**80**	**3.677**

* Ab 2019: Erstmalige Anerkennungen.
© DGUV Referat Statistik; erstellt am 26.08.2024

25 Hinweise zur 6. Auflage

Mit der 6. Auflage dieses Reports wurden die Abschnitte – sofern möglich – in BK-relevante und nicht BK-relevante aromatische Amine unterteilt.

Des Weiteren wurden neben redaktionellen Änderungen und inhaltlichen Aktualisierungen insbesondere folgende Anpassungen vorgenommen:

- Kapitel 2 „Allgemeine Informationen zu aromatischen Aminen“:
  Die ehemaligen Abschnitte 2.1 (Struktur und Bezeichnungen) und 2.2 (Physikalische und chemische Eigenschaften sowie Bildung aus anderen chemischen Stoffen) wurden im neuen Abschnitt 2.1 „Struktur und Eigenschaften“ zusammengefasst.
  Im neuen Abschnitt 2.2 „Aufnahmewege und Toxikologie aromatischer Amine“ wurden allgemeine Informationen zur inhalativen und dermalen Aufnahme von aromatischen Aminen aufgenommen.
  Im neuen Abschnitt 2.3 „Die BK 1301-Matrix“ wird das aktuell zur Begutachtung vorgeschlagene „Matrix-Modell“ einleitend vorgestellt und erläutert.
- Kapitel 3 „Allgemeine Informationen zu Azofarbstoffen“:
  Das Kapitel wurde in Kombination mit dem Kapitel 7 „Synthetische organische Farbmittel“ neu gegliedert und grundsätzlich überarbeitet.
- Kapitel 8 „Gummiindustrie“:
  Die Berechnungen zur inneren Belastungen durch 2-Naphthylamin wurden herausgenommen, da sie grundsätzlich nur für eine spezielle Einwirkung und undifferenziert nach BRD und DDR erstellt wurden. Aufgrund von weiteren Dokumenten wurden die Zeiten für eine mögliche Einwirkung durch Phenyl-2-naphthylamin im neuen Report korrigiert.
- In Kapitel 12 „Metallindustrie“ wurde der Abschnitt 12.6 zur Wartung und Reparatur von Kraftfahrzeugen (Kfz) neu aufgenommen.
- Ehemaliges Kapitel 19: „4,4′-Diaminodiphenylmethan als Härter und Vernetzer für Epoxidharzformulierungen“
  Diese Inhalte wurden ins neue Kapitel 18 „Kunststofftechnik“ verschoben und um Informationen zum Spritzgießen und zur Dentaltechnik ergänzt.
- Die Kapitel 21 „Pflanzenschutzmittel“ und 22 „Labortätigkeiten“ wurden neu in den Report aufgenommen.
- Die ehemaligen Kapitel 22 „Hintergrundbelastung“, 23 „Auswertung „Datensammlung DDR-Produkte“ der BAuA“, 24 „Analytik“ sowie 25 „Statistische Daten der Berufskrankheitsfälle“ und zahlreiche Tabellen und Abbildungen wurden zur besseren Übersicht in den Anhang verschoben.

26 Autorinnen und Autoren

Andreas Kleineweischede, Rolf Rupp, Gerald Wanka,
Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie

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

Gabriele Halsen,
Berufsgenossenschaft für Gesundheitsdienst und Wohlfahrtspflege

Jürgen Rottmann, Elfi Teich,
Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft

Hans-Peter Fröhlich, Janina Rauch-Dittus, Alexander Tjaberings,
Berufsgenossenschaft Handel und Warenlogistik

Daniela Pucknat,
Berufsgenossenschaft Holz und Metall

Lothar Neumeister, Jens Seibel,
Berufsgenossenschaft Elektro Textil Energie Medienerzeugnisse

Jürgen Fauss,
Berufsgenossenschaft Nahrungsmittel und Gastgewerbe

Markus Breuer, Bernd Janitzek,
Sozialversicherung für Landwirtschaft, Forsten und Gartenbau

Thomas Brüning, Heiko U. Käfferlein, Dirk Taeger, Simon Weidhaas, Tobias Weiß,
Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, (IPA)

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

Paula Bockschewsky, Dirk Ditchen, Yvonne Giesen, Katrin Pitzke, Silke Werner,
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA)

Frühere Auflagen verfasst von:

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

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

Udo Eickmann,
Berufsgenossenschaft Gesundheitsdienst und Wohlfahrtspflege

Stefan Auras, Antje Isringhausen,
Berufsgenossenschaft Handel und Warenlogistik

Gerhard Lindner,
Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft

Werner Kraus, Uwe Pucknat, 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, Dietmar Breuer, Norbert Lichtenstein, Wolfgang Pflaumbaum,
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA)

Deutsche Gesetzliche
Unfallversicherung e.V. (DGUV)

Glinkastraße 40
10117 Berlin
Telefon: 030 13001-0 (Zentrale)
E-Mail: info@dguv.de
Internet: www.dguv.de