

Inhalative Exposition von Dachdeckern gegenüber 2-Naphthylamin und anderen krebserzeugenden aromatischen Aminen bei der Heißverarbeitung von teerhaltigen Klebmassen

N. Lichtenstein, K.-E. Buchwald, M. Hennig, M. Bernards, S. Werner, J.-U. Hahn, H. Assenmacher-Maiworm, M. Kreyenschmidt, F. Brodkorb, G. Dettbarn, J. Jacob, A. Seidel

Zusammenfassung Dachdecker verarbeiteten teilweise bis in die 1960er Jahre bei der Flachdachabdichtung Klebmassen aus Steinkohlenteer-Produkten. Diese enthielten aromatische Amine, insbesondere 2-Naphthylamin, das als Humankarzinogen Blasenkrebs auslösen kann. In Berufskrankheiten-Ermittlungsverfahren wird häufig die Frage nach der Höhe der Belastung von Dachdeckern durch diese Stoffe gestellt. Ergebnisse von Expositionsmessungen aromatischer Amine aus dem infrage kommenden Zeitraum liegen allerdings nicht vor. Daher hat das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) auf Anregung der Unfallversicherungsträger entsprechende Arbeiten nachgestellt und dabei Expositionsmessungen durchgeführt. Das Projekt und die Ergebnisse sind in diesem Beitrag dargestellt. Die Konzentrationen für 2-Naphthylamin bei Klebearbeiten mit Dachpappe und heißer Teerklebmasse liegen zwischen 0,74 und 1,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Am Teerkocher wurden Konzentrationen zwischen 5,9 und 8,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ermittelt. Hiermit ist es erstmals möglich, die Belastung von Dachdeckern durch aromatische Amine retrospektiv abzuschätzen.

Inhalation exposure of roofers to 2-naphthylamine and other carcinogenic aromatic amines during the hot processing of tar-based bonding compounds

Abstract Up until the Nineteen Sixties in some cases, bonding compounds made of coal tar products were used by roofers to waterproof flat roofs. These contained aromatic amines and particularly 2-naphthylamine, a human carcinogen capable of causing cancer of the bladder. In investigation proceedings for occupational diseases, the question of the extent of roofer exposure to these substances frequently arises. No results of exposure measurements of aromatic amines are available from the period in question, however. At the instigation of the accident insurance institutions, the Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance (IFA) has therefore replicated such work processes and carried out exposure measurements. The project and results are presented in this article. The concentrations of 2-naphthylamine during bonding work with roofing felt and hot tar bonding compound range from 0.74 to 1.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Concentrations of 5.9 to 8.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ were measured at the tar boiler. This is the first time that it has been possible to retrospectively estimate roofers' exposure to aromatic amines.

1 Hintergrund der Untersuchungen

Aromatische Amine wie 2-Naphthylamin gelten im Rahmen der Berufskrankheit (BK) 1301 [1] als Verursacher von Krebserkrankungen der Harnwege, insbesondere Blasenkrebs. In der aktuellen Bewertung der Weltgesundheitsorganisation (WHO) durch die Internationale Agentur für Krebsforschung (IARC, International Agency for Research on Cancer) in Lyon werden neben 2-Naphthylamin auch *o*-Toluidin

und 4-Aminobiphenyl als karzinogen für den Menschen klassifiziert (Gruppe 1) [2]. 2-Naphthylamin und andere aromatische Amine sind Bestandteile von Steinkohlenteer-Produkten, die teilweise bis Mitte der 1960er Jahre und in Ausnahmefällen bis in die 1970er Jahre in Betrieben des Bauhandwerks als Arbeitsstoffe verwendet wurden [3]. Bekannte Beispiele sind die Heißverarbeitung von „Straßenteer“ im Straßenbau oder das Abdichten von Flachdächern mit „Teerpappen“ und „Teerklebmassen“.

Bei Recherchen im Zusammenhang mit angezeigten Berufskrankheiten wurde wiederholt festgestellt, dass es weder für den jeweiligen Einzelfall noch auf der Basis grundsätzlicher Untersuchungen Expositionsdaten aus den infrage kommenden Zeiträumen zur Belastung von Dachdeckern mit aromatischen Aminen gibt. Die Bearbeitung der zu entscheidenden Fälle wird dadurch wesentlich erschwert. Um hier Abhilfe zu schaffen, hat das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) auf Wunsch der Unfallversicherungsträger in einem Projekt Dachdeckerarbeiten mit vergleichbaren Arbeitsstoffen und Arbeitsweisen nachgestellt, um die Expositionshöhen aromatischer Amine und zusätzlich polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) zu ermitteln.

2 Umfang und Ablauf des Untersuchungsprojekts

Die Spezifikation von Teerklebmassen für die Dachabdichtung konnte aus der Literatur [4] ermittelt und die Herstel-

Dr. rer. nat. Norbert Lichtenstein, Dipl.-Ing. Karl-Ernst Buchwald, Dipl.-Ing. Martin Hennig, Monika Bernards, Dipl.-Chem. Silke Werner, Dr. rer. nat. Jens-Uwe Hahn, Heinz Assenmacher-Maiworm, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

Prof. Dr. rer. nat. Martin Kreyenschmidt, M. Sc. Florian Brodkorb, Fachhochschule Münster, Fachbereich Chemieingenieurwesen, Labor für Instrumentelle Analytik, Steinfurt.

Gerhard Dettbarn, Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Jacob, Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Albrecht Seidel, Biochemisches Institut für Umweltcarcinogene, Prof. Dr. Gernot Grimmer-Stiftung, Großhansdorf.



Bild 1. Nachgebaute Dachfläche.



Bild 2. Ablassen der Klebemasse aus dem Teerkocher in einen Eimer und Positionierung der Probenahmesysteme am Kocher.



Bild 3. Verkleben der Dachpappe mit Teerklebemasse.

lung einer ausreichenden Menge für die vorgesehenen nachzustellenden Arbeiten bei der Fa. Rütgers Basic Aromatics, Castrop-Rauxel, in Auftrag gegeben werden. Weiterhin konnte bei einer Dachdeckerfirma ein in der Vergangenheit für Heißklebearbeiten verwendeter alter Teerkocher beschafft und für die sachgemäße Ausführung der Arbeiten ein Dachdecker mit Kenntnissen der alten Arbeitsweisen gewonnen werden.

Bei ersten Worst-case-Konzentrationsmessungen am Teerkocher beim Aufheizen und Warmhalten der Klebemasse wurden vergleichsweise hohe Konzentrationen von aroma-

tischen Aminen gefunden. Nachfolgende Expositionsmessungen beim Verkleben von Dachpappe auf einer Dachfläche erschienen daher sinnvoll.

Für diese Messungen wurde auf einer Rasenfläche als Holzkonstruktion eine Dachfläche mit einer Größe von 5 m x 5 m nachgebaut (Bild 1), auf deren Oberfläche eine Schicht Dachpappe aufgenagelt wurde. Bei den Expositionsmessungen wurden weitere Dachpappenbahnen mit der Klebemasse vollflächig aufgeklebt. Die Messungen fanden in zwei Kampagnen im Juli (Kampagne 1) und Oktober 2010 (Kampagne 2) statt.

3 Arbeitsmaterial und Beschreibung der Arbeitsweise

Bei der verwendeten Klebemasse handelte es sich um eine Teerklebemasse der Fa. Rütgers Basic Aromatics, Castrop-Rauxel (Artikelnummer ATEK 11651). Diese Masse bestand zu ca. 70 % aus Steinkohlenteerpech (CAS-Nr.: 65996-93-2) und ca. 30 % aus Anthracenöl (CAS-Nr.: 90640-80-5). Sie war charakterisiert durch einen Erweichungspunkt nach *Mettler* [5] von 55 °C, entsprechend 39,9 °C nach *Krämer-Sarnow* [6]. Nach *Franck* und *Collin* [4] ist für Dachpappenklebmassen ein Erweichungspunkt (*Krämer-Sarnow*) zwischen 30 und 50 °C zu fordern. Eine gaschromatographische Analyse der Fa. Rütgers (in Anlehnung an: Second draft of EN TC 317 WG 2 „Derivatives from coal pyrolysis“, Coal tar based oils and coal tar pitch, Determination of the boiling range by gas chromatography) hat für den Gehalt an Benzo[a]pyren 8 000 mg/kg und für 2-Naphthylamin 79 mg/kg ergeben. Weitere Ergebnisse von Materialanalysen siehe Abschn. 6.1. Die in Blechbehältern angelieferte feste Klebemasse wurde in dem mit einem Gasbrenner beheizten Teerkocher auf 230 °C erhitzt, eine nach Aussage des Dachdeckers für derartige Arbeiten übliche Temperatur. Während der gesamten Klebearbeiten wurde die Masse im Kocher auf dieser Temperatur gehalten. Zum Einsatz kam ein Teerkocher der Fa. Flender Flux (max. 200 l) mit Temperaturfühler und Temperaturregelung. Während der Arbeiten wurde der Deckel des Kochers zu Kontrollzwecken und zum Nachfüllen von Klebemasse einige Male geöffnet.

Zur Verarbeitung füllte der Dachdecker die erhitzte dünnflüssige Klebemasse aus dem Kocher in einen Eimer ab (Bild 2) und brachte sie auf die Dachfläche. Dort verstrich er die Klebemasse mit einem Besen in Breite der Dachbahnen und rollte die Dachpappe abschnittsweise aus (Bild 3). Bei den Messungen wurden folgende Dachpappen verwendet:

- Messkampagne 1: V 13, feinbesandet, Fa. Vedag,
- Messkampagne 2: G 200, feinbesandet, Fa. Vedag.

4 Messkampagnen und Probenahmen

Die Expositionsmessungen fanden in zwei Messkampagnen Mitte Juli und Ende Oktober 2010 statt. Die Klimadaten können **Tabelle 1** entnommen werden.

Für alle Probenahmen auf aromatische Amine wurden Waschflaschen mit Fritte vom Typ Absorber B 70 nach [7] eingesetzt. Diese waren jeweils mit 15 ml 0,05 molarer Schwefelsäure gefüllt. Der Luftdurchsatz betrug 70 l/h. Bei den Analysen berücksichtigt wurden folgende als krebs erzeugend eingestuft Amine: 2-Naphthylamin (K1), *o*-Toluidin (K2), 4-Aminobiphenyl (K1) und 2,4,5-Trimethylanilin (K2).

Tabelle 1. Klimadaten.

Messkampagne	Temperatur in °C	Relative Luftfeuchte in %	Luftdruck in hPa	Windstärke	Ozon in µg/m ³
Juli	30 (trocken, sonnig)	60	1 013	SW 2 bis 3, teilweise wechselnd	70
Oktober	10 (trocken, bedeckt)	75	1 010	SW 2 bis 3, teilweise wechselnd	30

Als Probenahmesystem für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) wurde das Gesamtstaub-Probenahmesystem (GSP) nach [8] mit PTFE-Membranfilter und nachgeschaltetem XAD-2-Röhrchen verwendet. Der Volumenstrom betrug 120 l/h. Das Messverfahren ist in [9] und [10] beschrieben. Als PAK wurden die 16 EPA-PAK [11] und Benzo[e]pyren ausgewertet.

Die Probenahmesysteme waren in ca. 1,6 m Höhe über dem Boden an Stativsystemen befestigt, die in ca. 1 m Entfernung vom Teerkocher bzw. neben der Dachfläche standen (siehe Bild 2 und Bild 4). Das Stativ an der Dachfläche wurde während der Klebearbeiten neben der Dachfläche nachgeführt. Bei der ersten Kampagne im Juli fanden ausschließlich Probenahmen an der Dachfläche beim Kleben statt. Die Gesamtzahl der Probenahmen für Amine betrug 14, wobei zwölf Waschflaschen nebeneinander an einem Stativsystem befestigt waren. Hiervon analysierte das IFA vier Proben. Vier Proben wertete das Biochemische Institut für Umweltcarcinogene in Großhansdorf (BIU) und weitere vier Proben der Fachbereich Chemieingenieurwesen, Labor für Instrumentelle Analytik, der Fachhochschule (FH) Münster aus. Am selben Stativsystem befestigt waren außerdem zwei Probenahmesysteme für PAK, die das IFA analysierte. Zusätzlich wurde ein Stativ mit jeweils zwei Probenahmesystemen für Amine und PAK stationär an einer Ecke der Dachfläche positioniert, das während der gesamten Messung dort verblieb und nicht nachgeführt wurde. Diese vier Probenträger wurden im IFA ausgewertet.

Bei der zweiten Kampagne im Oktober erfolgten für die Amine sowohl stationäre Messungen am Teerkocher als auch stationäre nachgeführte Probenahmen neben der Dachfläche beim Kleben. Am Teerkocher wurden vier, an der Dachfläche sechs Probenahmen parallel durchgeführt. Da sich bei der ersten Kampagne große Unterschiede zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Waschflaschen ergeben hatten, wurden zur Überprüfung der Vergleichbarkeit der Analytik zwei Proben am Teerkocher und drei Klebproben

50 : 50 geteilt und jeweils eine Hälfte im BIU und im IFA analysiert. Die anderen Proben wertete das IFA aus. Weiterhin wurden zur Analyse auf PAK eine Probe stationär am Kocher und eine stationär beim Kleben (mit Nachführung) parallel zu den Aminproben genommen. Eine weitere Probenahme zur Bestimmung der PAK erfolgte personengetragen am Mann (ungefähr in Atemhöhe).

5 Analytik

5.1 Methode des IFA für aromatische Amine

5.1.1 Luftproben

Die Schwefelsäure aus den Absorbentien B 70 wurde unter zweimaligem Nachspülen mit 0,05 molarer Schwefelsäure in einen 50-ml-Schütteltrichter überführt. Zur weitgehenden Abtrennung nicht aminischer Begleitstoffe wurde 5 ml Dichlormethan zugegeben, 1 min kräftig geschüttelt und nach der Phasentrennung die Dichlormethanphase verworfen. Anschließend wurde die saure Lösung mit Natronlauge alkalisch gestellt und mit 4,5 ml Toluol ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde in einem 5-ml-Messkolben aufgefangen und 5 µl der Lösung des internen Standards – Anthracen-D₁₀ – zugegeben und bis zur Marke aufgefüllt. Danach wurde zu 1 ml der Probenlösung 50 µl Heptafluorbuttersäureanhydrid zur Derivatisierung der Amine zugegeben. Die Mischung wurde 1 min lang kräftig geschüttelt und 15 min bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach der Phasentrennung wurde die überstehende Probenlösung abgenommen und zur Entfernung von überschüssigem Derivatisierungsmittel zweimal mit 400 µl Phosphatpuffer (pH 9) ausgeschüttelt. Nach der Trocknung der organischen Phase mit Natriumsulfat und Zentrifugieren erfolgte die Analyse mittels GC/MS-System (DSQ II der Fa. Thermo) im SIM-Modus.

Als Trennsäule wurde benutzt: 30 m RXI 5 Sil MS, 0,25 mm iD, 0,25 µm Filmdicke, der Fa. Restek. Temperaturprogramm des GC: 80 °C, 5 min → 5 °C/min → 150 °C, 5 min →



Bild 4. Position (links) und Nachführung (rechts) der Probenahmesysteme.



10 °C/min → 250 °C, 5 min. Die Probenaufgabe von 1 µl erfolgte mit Autosampler und PTV. Je nach Amingehalt der Proben wurde in zwei unterschiedlichen Konzentrationsbereichen kalibriert.

Da mit diesem Aufarbeitsverfahren die meisten Messwerte der ersten Messkampagne (Kleben) unter der Bestimmungsgrenze lagen, wurde für die zweite Messkampagne die Aufarbeitung für die beim Kleben genommenen Proben in folgender Weise modifiziert.

Nach der Abtrennung nicht aminischer Begleitstoffe wurden deuterierte Aufarbeitungsstandards (4-Aminobiphenyl-D₉, 2-Naphthylamin-D₇) zugegeben, die Säurephase alkalisch gestellt und dreimal mit 5 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten Dichlormethanphasen wurden mit 400 µl Toluol als Keeper versetzt und auf ca. 1,5 ml eingengt (Büchi-Syncore Analyst). Nach weiterer Einengung im Stickstoffstrom auf ca. 500 µl wurde in einen 1-ml-Kolben überführt, 5 µl interne Standardlösung zugegeben und bis zur Marke mit Toluol aufgefüllt. Derivatisierung und weitere Vorgehensweise waren mit der oben beschriebenen identisch.

Die Qualitätssicherung erfolgte durch Kontrollanalysen einer bekannten Mischung der freien Amine nach Einwaage in Methanol und Zugabe zur Schwefelsäurematrix. Die Konzentration der Amine betrug ca. 50 pg/µl, was einer Luftkonzentration von ca. 0,35 µg/m³ (zweistündige Probenahme) entspricht. Die Wiederfindungsraten für die einzelnen Amine lagen dabei zwischen 70 und 109 %. Als Variationskoeffizienten für die Bestimmung ($n = 4$) der einzelnen Analyten ergaben sich Werte von 5,6 bis 8,1 %.

5.1.2 Materialprobe

Die Amingehalte in der für die nachgestellten Arbeiten verwendeten Klebemasse wurden folgendermaßen bestimmt: Ca. 50 mg Klebemasse wurden mit 30 ml Dichlormethan 30 min im Ultraschallbad behandelt. Von dieser Lösung wurden 5 ml in einen 50-ml-Schütteltrichter gegeben und zweimal mit 5 ml 0,5 molarer Schwefelsäure ausgeschüttelt. Die beiden Säurephasen wurden vereinigt und zur Abtrennung nicht aminischer Komponenten mit 5 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde verworfen, die Säurephase alkalisch gestellt und, wie oben beschrieben, weiterverarbeitet.

5.2. Methode des BIU für aromatische Amine

5.2.1 Luftproben

Ein Aliquot von jeweils 5 bis 10 ml der Schwefelsäureprobenlösung aus den Absorbern B 70 wurde mit einer Mischung aus Anilin-D₅, *o*-Toluidin-D₄, *m*-Toluidin-D₆, 1-Aminonaphthalin-D₇, 2-Aminobiphenyl-D₉ und 4-Aminobiphenyl-D₉ als internen Standards versetzt und mit 20 ml Benzol überschichtet. Der pH-Wert der wässrigen Phase wurde mit 0,05 N Ammoniaklösung auf pH = 8,0 eingestellt. Nach Flüssig-flüssig-Extraktion der Amine mit Benzol wurde die vereinigte Benzolphase auf 2 ml eingengt.

Zur Abtrennung der Amine von störenden Begleitsubstanzen der Matrix mittels Ionenaustauscher wurden etwa 0,5 g Bakerbond „aromatische Sulfonsäure“ zwischen zwei Teflonfritten in eine Glaskartusche eingefüllt (8 ml, Bakerbond SPE-System) und mit 5,0 ml 1,0 N Phosphorsäure aktiviert. Die Säule wurde zunächst mit 20 ml Methanol vorbehandelt. Die mit Methanol verdünnte Benzolphase wurde auf die Ionenaustauschersäule aufgetragen und mit 20 ml Methanol

nachgewaschen. Die Amine wurden anschließend mit 10 ml 0,2 M Ammoniumacetat-Lösung in 90 % Methanol (mit Ammoniak auf pH = 8,0 eingestellt) eluiert. Das Eluat wurde mit 30 ml Wasser verdünnt und die Amine mit 50 ml Benzol extrahiert.

Zur Derivatisierung der angereicherten Amine wurde der Benzolextrakt am Rotationsverdampfer bis auf 2 ml eingengt und mit 100 µl Triethylaminlösung (0,5 M in Benzol) versetzt. Als Acylierungsreagenz wurden 100 µl 1-Pentafluorpropionylimidazol (PFPI, Sigma-Aldrich, Buchs, Schweiz) zugegeben und im verschlossenen Kolben bei 50 °C im Sandbad etwa 15 min zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend im Eisbad gekühlt. Ein Überschuss an PFPI wurde mit Wasser (0,5 ml) extrahiert und dabei zur Trennung der Phasen zentrifugiert. Für die GC-MS-Analyse wurde die getrocknete Benzollösung im Stickstoffstrom auf 20 bis 100 µl eingengt.

Die Analyse erfolgte mittels GC/MS-System (HP 5890 Series II mit on column-Injektor und HP MSD 5972 der Fa. Hewlett-Packard) im SIM-Modus. Als Trennsäule wurde benutzt: ZB-35 MS (30 m x 0,25 mm, 0,2 µm Filmdicke; Phenomenex, Aschaffenburg). Injiziert wurde jeweils 1 µl; die Injektortemperatur betrug 250 °C. Temperaturprogramm des GC: 80 °C → 7 °C/min → 220 °C → 5 °C/min → 290 °C → 10 °C/min → 300 °C, 8 min

Die Quantifizierung wurde über eine lineare Sechs-Punkt-Kalibrierung in einem Konzentrationsbereich von drei Zehnerpotenzen der PFPI-Derivate der internen Standards und Referenzanalyten durchgeführt.

Die Qualitätssicherung erfolgte durch Kontrollanalysen einer bekannten Mischung der freien Aminanalyten nach Einwaage in benzolischer Lösung (Konzentrationsbereich: 5 bis 800 µg/l). Die Wiederfindungsraten für die einzelnen Amine lagen zwischen 94 und 107 %. Als Variationskoeffizienten für die Bestimmung ($n = 4$) der einzelnen Analyten ergaben sich Werte von 3,5 bis 5,1%.

5.2.2 Materialprobe

Zur Bestimmung der aromatischen Amine in der teerhaltigen Klebemasse wurde ein Aliquot von 22 mg der Klebemasse mit 5 ml Dichlormethan extrahiert und mit einer Mischung aus Anilin-D₅, *o*-Toluidin-D₄, *m*-Toluidin-D₆, 1-Aminonaphthalin-D₇, 2-Aminobiphenyl-D₉ und 4-Aminobiphenyl-D₉ als internen Standards versetzt. Die aromatischen Amine wurden aus dieser Mischung beginnend mit der Ionenaustauschersäule wie oben beschrieben angereichert und mittels GC-MS quantifiziert.

5.3. Methode der FH Münster für aromatische Amine

5.3.1 Luftproben

Die 15-ml-Probe aus dem B 70 wurden in einen 100-ml-Scheidetrichter überführt und der B 70 zweimal mit 1 ml Wasser nachgespült. Zu der Probe wurden 50 µl des internen Standards (4-Methyl-2-nitroanilin, 500 ppm in Toluol) pipettiert. Um die Matrix abzutrennen, wurde die Schwefelsäure dreimal mit 5 ml *n*-Hexan extrahiert (Schüttler, 350 rpm, 10 min). Die Hexanextrakte wurden verworfen.

Die wässrige Phase wurde mit 0,5 ml 0,1 molarer NaOH basisch gestellt (pH > 11). Danach wurden die Amine dreimal mit 5 ml *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten Hexanextrakte wurden in einem 20-ml-Headspacevial mit Schraubverschluss zur Derivatisierung mit 25 µl Pyridin und 50 µl Hep-tafluorbuttersäureanhydrid (HFBA) versetzt und bei 70 °C

Tabelle 2. Vergleichswerte eines Amin-Standards.

	2-Naphthylamin in ng	o-Toluidin in ng	4-Aminobiphenyl in ng	2,4,5-Trimethylanilin in ng
Soll	358	331	338	343
IFA	352	295	336	331
BIU	309	325	301	305

Tabelle 3. Vergleichswerte eines Leerwertes.

	2-Naphthylamin in ng	o-Toluidin in ng	4-Aminobiphenyl in ng	2,4,5-Trimethylanilin in ng
Soll	0	0	0	0
IFA	< 1	< 1	< 1	< 1
BIU	< 0,02	< 0,5	< 0,01	< 0,2

Tabelle 4. Vergleichswerte einer Luftprobe von Worst-case-Messungen am Teerkocher.

	2-Naphthylamin in µg/m ³	o-Toluidin in µg/m ³	4-Aminobiphenyl in µg/m ³	2,4,5-Trimethylanilin in µg/m ³
IFA	32,1	5,1	1,7	< 0,42
BIU	33,0	5,1	0,92	0,45

für 30 min im Trockenschrank inkubiert. Nach der Derivatisierung wurden die Ansätze im Eisbad gekühlt und mit 2 ml 5%iger Ammoniaklösung der Überschuss des Derivatisierungsmittels entfernt (10 min, Schüttler). Nach der Phasentrennung wurde die Hexanphase in ein Schnappdeckelglas überführt und mit 200 µl Toluol als Keeper versetzt. Die resultierende Lösung wurde im N₂-Strom auf ca. 200 µl eingedampft.

Die Analyse erfolgte mittels GC/MS (QP2010plus der Fa. Shimadzu) mit Splitless-Injektion (1 µl, Injektor 250 °C, sampling 1 min) im SIM-Modus. Als Trennsäule wurde verwendet: 30 m FS-Supreme 5, 0,25 mm iD, 0,25 µm Filmstärke, der Fa. CS-Chromatographie Service. Temperaturprogramm des GC: 40 °C, 5 min → 12 °C/min → 300 °C, 5 min. Für die externe Kalibrierung wurden fünf Standards im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 50 ppm herangezogen. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu den Proben.

5.3.2 Materialprobe

Zur Analyse der Klebmasse wurden im Ultraschallbad ca. 50 mg in 5 ml Chloroform gelöst. Parallel dazu wurden drei Proben mit Standardadditionen von je 10, 30 und 50 ppm der zu analysierenden Amine hergestellt. Nach Überführung der Lösungen mit weiteren 5 ml Chloroform in einen Scheidetrichter wurden die Amine mit dreimal 5 ml 0,05 molarer Schwefelsäure extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden zur Entfernung nicht aminischer Bestandteile mit 1 ml Chloroform behandelt. Danach wurde die Schwefelsäurephase mit 2 ml Natronlauge (2 molar) basisch gestellt. Die weitere Aufarbeitung entspricht der der Luftproben.

5.4. Vergleichbarkeit der Ergebnisse von Analysen des IFA und des BIU

Zur Überprüfung der Vergleichbarkeit der mit den Messverfahren von IFA und BIU ermittelten Ergebnisse wurden Standardlösungen der Amine in 0,05 molarer Schwefelsäure in beiden Instituten analysiert. Der Absolutwert des ersten Standards entsprach, für eine zweistündige Probenahme umgerechnet, einer Luftkonzentration von ca. 5 µg/m³ 2-Naphthylamin. Der zweite Standard bestand aus einer

Leerprobe. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 wiedergegeben.

Da im Gegensatz zur zweiten Messkampagne die Proben der ersten Kampagne nicht geteilt wurden und zwischen den von den verschiedenen Labors ausgewerteten Probenahmen große Unterschiede in den Ergebnissen auftraten, wertete das BIU zusätzlich eine vom IFA analysierte Probe nachträglich aus. Die Ergebnisse dieser Rückstellprobe finden sich in Tabelle 4 und bestätigen ebenfalls die Vergleichbarkeit der Analytik.

5.5 Methode des IFA für PAK

5.5.1 Luftproben

Das vom IFA verwendete Messverfahren zur Bestimmung der Luftkonzentrationen der PAK ist in [8] und [9] beschrieben und basiert auf der Probenahme mit PTFE-Filtern und nachgeschalteten XAD-2-Röhrchen sowie HPLC-Analyse nach Extraktion mit Acetonitril/Methanol und Dichlormethan.

5.5.2 Materialprobe

Jeweils ca. 500 mg der Teerklebe- masse wurden genau eingewogen, mit 40 ml Dichlormethan bzw. Toluol 1 h im Ultraschallbad bei 40 °C und anschließend 1 h durch Schütteln extrahiert. Nach Filtration durch ein Spritzenvorsatzfilter wurden 5 ml des Extrakts mit 2 ml eines Acetonitril/Methanol-Gemischs (60/40 Vol.-%) versetzt und am Rotationsverdampfer bei 40 °C und 400 hPa (Dichlormethan) bzw. 250 hPa (Toluol) bis fast zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde mit 1 ml des Acetonitril/Methanol-Gemischs wieder aufgenommen und im Messkolben auf 2 ml aufgefüllt. Die Wiederfindungsraten liegen für alle PAK über 95 %.

6 Ergebnisse

6.1 Amin- und PAK-Gehalte in der Klebmasse

Die Gehalte der analysierten Amine gibt Tabelle 5 wieder, Tabelle 6 zeigt die PAK-Gehalte.

Die Unterschiede in den ermittelten Werten für 2-Naphthylamin könnten zum Teil auf die in den Laboratorien unterschiedlich angepassten internen Standards zurückzuführen sein. Des Weiteren können Abweichungen in den Analytenkonzentrationen der in den Laboratorien zur Analyse verwendeten unterschiedlichen Aliquots durch Matrixeffekte nicht völlig ausgeschlossen werden.

Bei den Werten des IFA handelt es sich um gemittelte Werte aus vier Aufarbeitungen. Es wurden jeweils zwei Analysen an zwei unabhängigen Proben durchgeführt, die aus unterschiedlichen Blechbehältern genommen wurden. Die vier Ergebnisse für 2-Naphthylamin schwankten ± 5 µg/g (ca. 7 %) um den Mittelwert. Die Werte der FH Münster sind die Mittelwerte von zwei Aufarbeitungen einer Probe. Die Werte des BIU repräsentieren Mittelwerte aus sechs Wiederholungsmessungen. Für 2-Naphthylamin ergab sich aus der Sechsfachbestimmung ein Variationskoeffizient von 1,8 %. Zur Bestimmung der Amine wurden zehn etwa gleich große

Tabelle 5. Amingehalte der Teerklebemasse.

	2-Naphthylamin in µg/g	o-Toluidin in µg/g	4-Aminobiphenyl in µg/g	2,4,5-Trimethylanilin in µg/g
IFA	75	3,4	2,5	0,5
BIU	109	7,3	5,6	0,8
FH Münster	50	4,3	***	0,8

*** Aufgrund von Störungen keine Auswertung möglich

Tabelle 6. PAK-Gehalte der Teerklebemasse.

	Extraktion mit Dichlormethan in µg/g	Extraktion mit Toluol in µg/g
Naphthalin	476	400
Acenaphthylen	< 79	< 80
Acenaphthen	17 800	17 800
Fluoren	14 400	14 400
Phenanthren	49 400	49 700
Anthracen	3 620	3 660
Fluoranthen	29 800	29 800
Pyren	20 900	21 300
Benzo[a]anthracen	6 200	6 350
Chrysen	5 580	5 640
Benz[e]pyren	9 370	9 600
Benzo[b]fluoranthen	6 830	7 050
Benzo[k]fluoranthen	4 140	4 080
Benzo[a]pyren	7 940	8 160
Dibenzo[a,h]anthracen	952	992
Benzo[g,h,i]perylene	7 330	7 210
Indeno[1,2,3-cd]pyren	7 040	7 180

Aliquots der vorliegenden festen Probe entnommen und gepoolt. Insgesamt wurden 0,44 g mit 100 ml Dichlormethan extrahiert und jeweils ein Aliquot von 5 ml analysiert.

6.2 Luftkonzentrationen bei der Messkampagne im Juli 2010

Bei den Klebearbeiten wurden 14 Probenahmen auf aromatische Amine und vier auf PAK vorgenommen. Die Probenahmedauer betrug bei allen Messungen ca. zwei Stunden. Ein Stativsystem mit zwölf Waschflaschen (Amine) und zwei Probenträgern für PAK wurde während der Arbeiten neben

der Dachfläche nachgeführt (siehe Bild 4), ein Stativ mit zwei Waschflaschen (Amine) und zwei Probenträgern für PAK verblieb während der gesamten Probenahmedauer an derselben Stelle. Die Auswertungen für die vier Amine wurden, wie aus **Tabelle 7** ersichtlich, von allen drei Analysenlaboren vorgenommen. Die Analysen auf PAK führte nur das IFA durch (**Tabelle 8**).

6.3 Luftkonzentrationen bei der Messkampagne im Oktober 2010

Bei dieser Messkampagne fanden Expositionsmessungen sowohl am Teerkocher als auch bei den Klebearbeiten neben der Dachfläche statt.

Die Probenahmen am Teerkocher erfolgten stationär mit einer Probenahmedauer von ca. 70 min für die aromatischen Amine und 55 min für die PAK. Eingesetzt wurden vier Waschflaschen

für Amine und ein Probenahmesystem für PAK. Die schwefelsauren Absorberlösungen von zwei Waschflaschen wurden nach der Probenahme 50 : 50 geteilt und jeweils eine Hälfte im IFA und im BIU ausgewertet. Die Analyse der Absorberlösungen der anderen Waschflaschen sowie der Probenträger für PAK erfolgte nur im IFA.

Die Expositionsmessungen für die aromatischen Amine bei den Klebearbeiten wurden ebenfalls stationär durchgeführt. Allerdings erfolgte hier eine Nachführung der Systeme neben der Dachfläche entsprechend dem Fortschritt der

Tabelle 7. Konzentrationen aromatischer Amine beim Kleben (Juli).

2-Naphthylamin in µg/m³	o-Toluidin in µg/m³	4-Aminobiphenyl in µg/m³	2,4,5-Trimethylanilin in µg/m³	Analysenlabor	Art der Probenahme
< 0,32	< 0,32	< 0,32	< 0,32	IFA	stationär, nachgeführt
0,39	0,35	< 0,34	< 0,34	IFA	stationär, nachgeführt
< 0,32	0,34	< 0,32	< 0,32	IFA	stationär, nachgeführt
< 0,33	< 0,33	< 0,33	< 0,33	IFA	stationär, nachgeführt
< 0,32	< 0,32	< 0,32	< 0,32	IFA	stationär
< 0,32	< 0,32	< 0,32	< 0,32	IFA	stationär
1,0	0,41	0,01	0,15	BIU	stationär, nachgeführt
0,64	0,34	0,01	1,36	BIU	stationär, nachgeführt
12,2	0,46	0,01	1,4	BIU	stationär, nachgeführt
7,5	0,35	0,01	0,26	BIU	stationär, nachgeführt
0,20	0,11	***	0,09	FH Münster	stationär, nachgeführt
0,32	0,55	***	0,36	FH Münster	stationär, nachgeführt
0,17	0,15	***	0,09	FH Münster	stationär, nachgeführt
0,11	0,08	***	0,09	FH Münster	stationär, nachgeführt

*** Aufgrund von Störungen keine Auswertung möglich

Tabelle 8. Konzentrationen von PAK beim Kleben (Juli).

	Stationär in µg/m ³	Stationär in µg/m ³	Stationär, nachgeführt in µg/m ³	Stationär, nachgeführt in µg/m ³
Naphthalin	2,9 (14,5) *	3,0 (14,3)	4,2 (11,1)	4,0 (10,3)
Acenaphthylen	< 1 (< 5,00)	< 1 (< 4,76)	< 1 (< 2,63)	< 1 (< 2,56)
Acenaphthen	39 (195)	38 (181)	57 (150)	64 (164)
Fluoren	32 (160)	31 (148)	52 (137)	59 (151)
Phenanthren	61 (305)	58 (276)	85 (224)	99 (254)
Anthracen	3,4 (17,0)	3,2 (15,2)	5,4 (14,2)	6,0 (15,4)
Fluoranthren	8,4 (42,0)	8,1 (38,6)	14 (36,8)	15 (38,5)
Pyren	6,0 (30,0)	5,6 (26,7)	10 (26,3)	10 (25,6)
Benzo[a]anthracen	0,78 (3,90)	0,69 (3,29)	1,4 (3,68)	1,5 (3,85)
Chrysen	0,70 (3,50)	0,62 (2,95)	1,3 (3,42)	1,3 (3,33)
Benzo[e]pyren	0,20 (1,00)	0,21 (1,00)	0,38 (1,00)	0,39 (1,00)
Benzo[b]fluoranthren	0,15 (0,75)	0,16 (0,76)	0,27 (0,71)	0,28 (0,72)
Benzo[k]fluoranthren	0,10 (0,50)	0,11 (0,52)	0,17 (0,45)	0,19 (0,49)
Benzo[a]pyren	0,18 (0,90)	0,20 (0,95)	0,36 (0,95)	0,35 (0,90)
Dibenzo[a,h]anthracen	< 0,06 (< 0,20)	< 0,06 (< 0,19)	< 0,06 (< 0,11)	< 0,06 (< 0,10)
Benzo[ghi]perylen	0,07 (0,35)	0,06 (0,29)	0,12 (0,32)	0,11 (0,28)
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,08 (0,40)	0,08 (0,38)	0,13 (0,34)	0,12 (0,31)

* Die Werte in Klammern geben das Verhältnis der Konzentrationen der PAK untereinander an; PAK-Profil normiert auf Benzo[e]pyren = 1,00 [12].

Arbeiten. Sechs Waschflaschen und ein Probenträger für PAK wurden parallel eingesetzt. Ein weiterer Probenträger für PAK, den der Dachdecker während der gesamten Arbeiten (Kleben und Abfüllen am Teerkocher) trug, wurde am Mann in Atemhöhe befestigt.

Die Probenahmedauer der nachgeführten Systeme sowie der personengetragenen Messung am Mann betrug ca. 55 min.

Von den sechs Aminprobenahmen wurden drei Proben, wie oben beschrieben, geteilt und in den zwei Laboren ausgewertet. Die anderen drei Absorberflüssigkeiten und die

zwei PAK-Probenträger wurden im IFA analysiert. Die Ergebnisse sind in den **Tabellen 9 bis 11** zusammengefasst.

6.4 Umweltbelastung

Zur Überprüfung der Umweltbelastung und einer eventuell denkbaren Beeinflussung der Messwerte wurde während der Dauer der Expositionsmessungen zusätzlich eine Umweltprobe genommen, die nach Teilung 50 : 50 in zwei Laboren analysiert wurde. Der Standort der Probenahme befand sich in ca. 150 m Entfernung luvseitig vom Teerkocher. Die Ergebnisse dieser Messung sind in **Tabelle 12** dargestellt.

Tabelle 9. Konzentrationen aromatischer Amine am Teerkocher (Oktober).

Probenahme	Analysenlabor	2-Naphthylamin in µg/m ³	o-Toluidin in µg/m ³	4-Aminobiphenyl in µg/m ³	2,4,5-Trimethylanilin in µg/m ³
1	IFA	8,8	2,8	0,41	0,15
	BIU	8,4	2,5	0,41	1,3
2	IFA	7,5	2,4	0,38	0,15
	BIU	8,4	2,7	0,23	0,27
3	IFA	7,2	2,2	0,29	0,27
4	IFA	5,9	2,1	0,25	0,24

Tabelle 10. Konzentrationen aromatischer Amine beim Kleben (Oktober).

Probenahme	Analysenlabor	2-Naphthylamin in µg/m ³	o-Toluidin in µg/m ³	4-Aminobiphenyl in µg/m ³	2,4,5-Trimethylanilin in µg/m ³
1	IFA	1,1	0,75	0,04	0,05
	BIU	1,9	0,91	0,05	0,35
2	IFA	0,79	0,56	0,04	0,04
	BIU	1,5	0,78	< 0,01	0,10
3	IFA	0,74	0,47	0,04	0,04
	BIU	1,8	0,99	0,04	0,07
4	IFA	1,2	0,62	0,05	< 0,03
5	IFA	1,2	0,59	0,05	0,03
6	IFA	1,2	0,58	0,05	0,02

Tabelle 11. Konzentrationen von PAK bei der zweiten Messkampagne im Oktober.

	Personengetragen, am Mann in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Stationär, am Teerkocher in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Stationär, an Klebefläche, nachgeführt in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Naphthalin	10 (2,04) *	110 (5,79)	14 (23,33)
Acenaphthylen	< 2 (< 0,41)	< 20 (< 1,05)	< 2 (< 3,33)
Acenaphthen	140 (28,6)	2 700 (142)	120 (200)
Fluoren	130 (26,5)	2 200 (116)	92 (153)
Phenanthren	160 (32,7)	6 800 (358)	120 (200)
Anthracen	11 (2,24)	560 (29,5)	7,5 (12,5)
Fluoranthren	19 (3,88)	1 300 (68,4)	10 (16,7)
Pyren	16 (3,27)	800 (42,1)	6,5 (10,8)
Benzo[a]anthracen	3,7 (0,76)	71 (3,74)	1,3 (2,17)
Chrysen	3,4 (0,69)	52 (2,74)	1,6 (2,67)
Benzo[e]pyren	4,9 (1,00)	19 (1,00)	0,60 (1,00)
Benzo[b]fluoranthren	3,8 (0,78)	14 (0,74)	0,44 (0,73)
Benzo[k]fluoranthren	2,2 (0,45)	9,0 (0,47)	0,27 (0,45)
Benzo[a]pyren	4,5 (0,92)	17 (0,89)	0,57 (0,95)
Dibenzo[a,h]anthracen	0,29 (0,06)	0,89 (0,05)	< 0,15 (< 0,25)
Benzo[ghi]perylen	1,8 (0,37)	5,2 (0,27)	< 0,50 (< 0,83)
Indeno[1,2,3-cd]pyren	1,7 (0,35)	5,0 (0,26)	< 0,30 (< 0,50)

* Die Werte in Klammern geben das Verhältnis der Konzentrationen der PAK untereinander an; PAK-Profil normiert auf Benzo[e]pyren = 1,00 [12].

Tabelle 12. Ergebnisse der Umweltmessung.

Analysenlabor	2-Naphthylamin in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	o-Toluidin in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	4-Aminobiphenyl in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2,4,5-Trimethylanilin in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
IFA	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
BIU	< 0,01	0,14	< 0,01	0,05

7 Diskussion und Zusammenfassung

Flachdachabdichtungen durch Verkleben von Dachpappen mit heißen Teerklassemassen wurden bis in die 1960er, in Ausnahmefällen bis in die 1970er Jahre von Dachdeckern durchgeführt. Da die Teerklassemassen krebserzeugende Amine, insbesondere 2-Naphthylamin, enthielten, wurde bisher eine potenzielle Exposition gegenüber aromatischen Aminen angenommen, wobei die Höhe dieser Belastung wegen fehlender Messwerte nicht bekannt war. Das Nachstellen derartiger Arbeiten und dabei durchgeführte Expositionsmessungen erlauben nunmehr Aussagen hierzu.

Die in einer ersten Messkampagne im Juli 2010 ermittelten Konzentrationen für die Klebearbeiten schwankten für 2-Naphthylamin in einem weiten Bereich zwischen 0,1 und $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Tabelle 7). Die genommenen 14 Proben waren in drei Analysenlaboren ausgewertet worden, sodass sich die Frage stellte, ob für die Unterschiede die Analytik verantwortlich war, oder dies aufgrund des Arbeitsplatzes im Freien eine natürliche Schwankungsbreite darstellt.

Zur Überprüfung der Vergleichbarkeit der Analytik wurde zum einen eine Rückstellprobe eines Labors durch ein anderes beteiligtes Labor nochmals ausgewertet (Tabelle 4) und zum anderen Vergleichsstandards in diesen zwei Laboren analysiert (Tabellen 2 und 5). Die Ergebnisse zeigen akzeptable Übereinstimmungen.

Bei einer zweiten Messkampagne im Oktober 2010 wurden nochmals Expositionsmessungen für die Klebearbeiten durchgeführt. Diesmal wurde jedoch ein Teil der Proben geteilt und die beiden Hälften jeweils in zwei Analysenlaboren ausgewertet (Tabelle 10). Die Unterschiede zwischen den

Ergebnissen beider Labore liegen ebenfalls in einem akzeptablen Rahmen, sodass die Vergleichbarkeit der Analytik beider Labore bestätigt wurde. Weiterhin ist die Schwankungsbreite der Ergebnisse aller Probenahmesysteme wesentlich geringer als bei der ersten Messkampagne. Dies könnte möglicherweise auf die stark unterschiedlichen Außentemperaturen (ca. $10 \text{ }^\circ\text{C}$) gegenüber der ersten Messkampagne (ca. $30 \text{ }^\circ\text{C}$) zurückgeführt werden. Die ermittelten Expositionskonzentrationen lagen bei der zweiten Kampagne insgesamt zwischen 0,74 und $1,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Zusätzlich wurden bei der zweiten Messkampagne auch Expositionsmessungen für Arbeiten am Teerkocher durchgeführt (siehe Tabelle 9). Auch hier gibt es eine gute Übereinstimmung der von zwei Laboren ermittelten Werte einer Probe sowie aller Werte insgesamt. Der Konzentrationsbereich lag zwischen 5,9 und $8,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Eine mögliche Beeinflussung der Messergebnisse durch die Umwelt konnte durch eine luvseitige Messung in ca. 150 m Entfernung ausgeschlossen werden.

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

Für PAK ist aus Tabelle 11 ersichtlich, dass sich neben den absoluten Konzentrationen auch die Profile (relative Konzentrationen normiert auf Benzo[e]pyren) für die Messungen am Teerkocher und beim Kleben unterscheiden. Für die Beurteilung der Gesamtexposition des Dachdeckers sollte daher auf die personengetragene Messung zurückgegriffen werden.

Literatur

- [1] Merkblatt zur BK 1301: Schleimhautveränderungen Krebs oder andere Neubildungen der Harnwege durch aromatische Amine. Bek. des BMA vom 12. Juni 1963. BArbBl. Fachteil Arbeitsschutz 1964, S. 129 f; Wissenschaftliche Stellungnahme zur Berufskrankheit Nr. 1301. GMBL (2011) Nr. 2, S. 18.
- [2] Some aromatic amines, organic dyes, and related exposures. In: Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Vol. 99. Hrsg.: International Agency for Research on Cancer. IARC Press, Lyon, Frankreich 2010.
- [3] Aromatische Amine – Eine Arbeitshilfe in Berufskrankheiten-Ermittlungsverfahren (BK-Report 1/2009). Hrsg.: BGIA – Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. www.dguv.de/ifa, Webcode: d99580.
- [4] Franck, H.-G.; Collin, G.: Steinkohlenteer. Berlin: Springer 1968, S. 128.
- [5] DIN 51920: Prüfung von Kohlenstoffmaterialien; Bestimmung des Erweichungspunktes nach Mettler; Binde- und Imprägniermittel. Berlin: Beuth 1984.
- [6] DIN 52025: Prüfung von Kohlenstoffmaterialien; Bestimmung des Erweichungspunktes nach Kraemer-Sarnow. Berlin: Beuth 2004 (zurückgezogen).
- [7] Blome, H.; Riediger, G.; Baus, K.; Tobys, H. U.: Auslaufsichere Waschflasche für Messungen an der Person in der Luft in Arbeitsbereichen. Staub – Reinhalt. Luft 45 (1985) Nr. 9, S. 425-429.
- [8] Siekmann, H.; Blome, H.; Heisig, W.: Probenahmesysteme: Spezielle Anforderungen und Entwicklungstendenzen. Staub – Reinhalt. Luft 48 (1988) Nr. 3, S. 89-94.
- [9] Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (Methode Nr. 2). In: Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft. Weinheim: Wiley-VCH.
- [10] Hahn, J. U.: Benzo[a]pyren. (Kennzahl 6272). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 24. Lfg. III/00. Berlin: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg. www.ifa-arbeitsmappedigital.de/6272
- [11] Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater. Method 610 – Polynuclear aromatic hydrocarbons. www.epa.gov/waterscience/methods/method/organics/610.pdf
- [12] Jacob, J.; Grimmer, G.; Hildebrandt, A.: Trends in environmental pollution by PAH in Germany during the period 1985–1995. Polycycl. Arom. Compds. 9 (1996), S. 143-149.

Technik und Recht**Neue TRGS**

Der Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) hat im November 2010 einige neue bzw. neu gefasste Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) verabschiedet. Folgende Technische Regeln wurden jetzt vom Bundesministerium für Arbeit und Soziales (BMAS) im Gemeinsamen Ministerialblatt (GMBL.) bekannt gegeben:

TRGS 400 „Gefährdungsbeurteilung für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen“

Die TRGS 400 wurde in einer Neufassung veröffentlicht. Sie konkretisiert die Vorgaben zur Informationsermittlung und Gefährdungsbeurteilung nach § 6 Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) in Kombination mit beispielsweise den Technischen Regeln TRGS 401 „Gefährdung durch Hautkontakt – Ermittlung, Beurteilung, Maßnahmen“, TRGS 402 „Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition“, TRGS/TRBA 406 „Sensibilisierende Stoffe für die Atemwege“ und der nachstehenden TRGS 800 „Brandschutzmaßnahmen“. Folgende Änderungen gegenüber der alten Fassung sind zu erwähnen:

● In den Abschnitt 6.4 (Inhalative Gefährdungen) wurde das vom AGS entwickelte Risikokzept für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Stoffen aufgenommen (s. BekGS 910). Seine Anwendung bei der Gefährdungsbeurteilung ist vom AGS ausdrücklich gewollt, aber nicht verpflichtend. Das Konzept befindet sich zurzeit in der Erprobungsphase und

soll, sofern es sich in der Praxis bewährt hat, in die GefStoffV integriert werden. Es dient dem Ziel, die Gefährdung durch krebserzeugende Stoffe am Arbeitsplatz mit einem gestuften Maßnahmenkonzept auf ein Minimum zu reduzieren. Die Anwendung der BekGS 910 hat auch Auswirkungen auf die Inhalte der Dokumentation nach Nr. 8 der TRGS 400. Weitergehende Informationen zum Risikokzept sind auf den Internetseiten des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) zu finden (www.dguv.de/ifa, Webcode d105371).

● Bei den standardisierten Arbeitsverfahren (Nr. 5 der TRGS 400) wurde zwischen den TRGS sowie den „Verfahrens- und stoffspezifischen Kriterien“ (VSK), die als Regeln des Standes der Technik rechtlichen Bezug zur GefStoffV haben, und den Branchenhilfen, Expositionsszenarien sowie mitgelieferten Gefährdungsbeurteilungen getrennt, von denen im Gegensatz zu den technischen Regeln keine Vermutungswirkung ausgeht und die der Anwender zunächst auf ihre Anwendbarkeit prüfen muss.

● Sofern bei Stoffen keine grundlegenden Prüfungen oder Bewertungen zur akuten Toxizität durchgeführt wurden, sind diese bei der Gefährdungsbeurteilung wie giftige Stoffe (R23, 24 oder 25 bzw. Akut. Tox. 3 mit H331, H311 oder H301) zu behandeln. Bei der Substitutionsprüfung nach TRGS 600 werden diese Stoffe gemäß Nummer 5.2 Abs. 6 nur als gesundheitsschädlich (R20, 21 oder 22) bewertet. Eine entsprechende Anpassung der TRGS 600 wäre zwecks Harmonisierung zu begrüßen.

● In den Abschnitt 6.4 wurden für die Gefährdungsbeurteilung geeignete Beurteilungsmaßstäbe (s. a. TRGS 402) aufgenommen. Diese können herangezogen werden, wenn für einen Stoff kein Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) vorliegt. Dabei handelt es sich um:

1. Grenzwertvorschläge der DFG-Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe,

Dr. rer. nat. Wolfgang Pflaumbaum,

Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

Neueinträge und Änderungen in der TRGS 900 „Arbeitsplatzgrenzwerte“.

Stoffidentität			Arbeitsplatzgrenzwert		Spitzenbegrenzung	Bemerkungen
Bezeichnung	EG-Nr.	CAS-Nr.	ml/m ³ (ppm)	mg/m ³	Überschreitungs-faktor	
Butyldiglycol	203-961-6	112-34-5	10	67	1,5 (I)	EU, DFG, Y, 11
Butyldiglycolacetat	204-685-9	124-17-4	10	67	1,5 (I)	DFG, Y
Dimethyladipat***	211-020-6	627-93-0	1,2	8	2 (I)	AGS, Y
Dimethylsuccinat***	203-419-9	106-65-0	1,2	8	2 (I)	AGS, Y
Dimethylglutarat***	214-277-2	1119-40-0	1,2	8	2 (I)	AGS, Y
Di-n-butylphthalat	201-557-4	84-74-2	0,05	0,58	2 (I)	DFG, Y
2-Ethoxyethanol	203-804-1	110-80-5	2	7,6	8 (II)	EU, DFG, H, Z*
2-Ethoxyethylacetat	203-839-2	111-15-9	2	10,8	8 (II)	EU, DFG, H, Z*
Naphthalin	202-049-5	91-20-3	0,1	0,5 E	1 (I)	AGS, H, Y, 11
N-Methyl-2-pyrrolidon (Dampf)	212-828-1	872-50-4	20	82	2 (I)	EU, DFG, AGS, H, Y*, 19
Phosphorwasserstoff	232-260-8	7803-51-2	0,1	0,14	2 (II)	EU, DFG, Y**
Propionsäure	201-176-3	79-09-4	10	31	2 (I)	EU, DFG, Y**
Schwefelwasserstoff	231-977-3	7783-06-4	5	7,1	2 (I)	EU, DFG, AGS, Y
Triphenylphosphin	210-036-0	603-35-0		5 E	2 (II)	DFG, Sh, Y

- * nur Schwangerschaftskategorie neu
- ** Spitzenbegrenzung und Schwangerschaftskategorie neu
- *** Dibasische Ester
- 11 Summe aus Dampf und Aerosolen
- 19 Die Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der DFG hat in der MAK- und BAT-Werte-Liste zum gleichlautenden MAK-Wert auch einen BAT-Wert festgelegt.
- H Hautresorptiv
- Y Ein Risiko der Fruchtschädigung braucht bei Einhaltung des Arbeitsplatzgrenzwertes und des biologischen Grenzwertes (BGW) nicht befürchtet zu werden.
- Z Ein Risiko der Fruchtschädigung kann auch bei Einhaltung des AGW und des BGW nicht ausgeschlossen werden.
- Sh Hautsensibilisierend

2. Arbeitsplatz-Richtgrenzwerte (Indicative Occupational Exposure Limit Values) nach der Richtlinie 98/24/EG,
 3. Grenzwertvorschläge anderer wissenschaftlicher Expertenkommissionen für chemische Belastungen am Arbeitsplatz (z. B. ausländische Grenzwerte),
 4. „Derived no-effect-levels“ (DNEL) nach der REACH-Verordnung sowie
 5. vorläufige Zielwerte, die der Unternehmer im Rahmen seiner Gefährdungsbeurteilung selbst festlegt.
- Zusätzlich zu den alten Einstufungen nach der Richtlinie 67/548/EWG werden jetzt auch die Einstufungen nach der GHS- bzw. CLP-Verordnung berücksichtigt.
 - Es wurde klar gestellt, dass unter außergewöhnliche Betriebszustände u. a. Wartungs- und Instandhaltungsarbeiten fallen, bei denen im Allgemeinen eine höhere Gefährdung gesehen wird als bei Tätigkeiten im Normalbetrieb.
 - Die am 1. Dezember 2010 in Kraft getretene Novelle der GefStoffV erforderte entsprechende Anpassungen der Technischen Regel an die neuen Bestimmungen. Diese umfassen z. B.
 - geänderte Anforderungen an das Gefahrstoffverzeichnis und die Dokumentation der Gefährdungsbeurteilung,
 - die Möglichkeit, eine geringe Gefährdung auch für giftige, sehr giftige sowie krebserzeugende, erbgutverändernde und fortpflanzunggefährdende Stoffe der Kategorie 1 und 2 festzustellen und

– die Fachkunde der Berater.
 Darüber hinaus wurden andere technische Regeln (z. B. TRGS 402, 800) angepasst.
 GMBL. (2011) Nr. 2, S. 19-32.

Neue Arbeitsplatzgrenzwerte für die Gefährdungsbeurteilung nach GefStoffV

TRGS 900 „Arbeitsplatzgrenzwerte“

Die in der **Tabelle** angegebenen Neueinträge und Änderungen sind in der TRGS 900 erfolgt. Der neue Grenzwert für Naphthalin hat auch Auswirkungen auf Lösemittel-Kohlenwasserstoffgemische, sofern diese Naphthalin enthalten. Arbeitsplatzgrenzwerte für Lösemittel-Kohlenwasserstoffgemische werden nach der RCP-Methode (RCP, reciprocal calculation procedure) berechnet (weitere Informationen zu dieser Methode siehe: www.dguv.de/ifa, Webcode d34211). In diese Berechnung fließt auch der neue Grenzwert für Naphthalin ein, sodass die Arbeitsplatzgrenzwerte für naphthalinhaltige Kohlenwasserstoffgemische zum Teil deutlich absinken werden.
 GMBL. (2011) Nr. 10, S. 193-194.