

# N-Nitrosaminbelastung unter Tage – Einsatz von ThermoSorb-N-Adsorptionskartuschen im Bergbau und den Bereichen der Entsorgung (Teil 1)

S. Werner, M. Koob, J. Giesen, B. Hüppe, C. Engel

**ZUSAMMENFASSUNG** Beim Einbringen von bergfremden Abfällen in die durch den Rohstoffabbau entstandenen Hohlräume in Salzbergwerken wurden bei Expositionsmessungen unerwartet hohe Konzentrationen an N-Nitrosaminen nachgewiesen. In Deponie- und Besucherbereichen konnten ebenfalls positive Befunde im Hinblick auf N-Nitrosamine verzeichnet werden. In beiden Fällen wurde keine Erklärung zur Herkunft dieses krebserzeugenden Gefahrstoffes gefunden. Zudem lagen die analytischen Messunsicherheiten einiger Labore recht hoch und aufgrund von Matrixstörungen konnten zum Teil keine zuverlässigen und reproduzierbaren Messergebnisse generiert werden. Die Fa. K+S AG, das Institut für Gefahrstoff-Forschung (IGF) der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und Chemische Industrie (BG RCI), der Bundesverband der Deutschen Entsorgungs-, Wasser- und Kreislaufwirtschaft e.V. (BDE) und das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) initiierten daher ein Projekt zur Ursachenforschung für die hohen Nitrosaminkonzentrationen und zur Optimierung der Schutzmaßnahmen in Bergwerken. Dazu wurden verschiedene Labor- und Vor-Ort-Messungen unternommen, deren Ergebnisse zum Teil zum Zeitpunkt der Veröffentlichung noch ausstehen. Im Rahmen dieser Veröffentlichung werden die Hintergründe und die bisherigen Versuche und Thesen beschrieben. Die Ergebnisse und deren Konsequenzen für die Messungen von N-Nitrosaminen unter Tage werden in einem Folgeartikel veröffentlicht.

## 1 Einleitung

Durch den Abbau von Rohstoffen unter Tage in Bergwerken entstehen Hohlräume, die zu Absenkungen und mitunter auch zu Einbrüchen an der Tagesoberfläche führen können. Um die Gefahr von Bergsenkungen zu verhindern, werden Abfälle, deren Lagerung auf der Erdoberfläche die Umwelt gefährdet, in die entstandenen Hohlräume zur Verfüllung eingebracht. Dieser sogenannte Versatz als Verwertung von bergfremden Abfällen dient somit primär der Stabilisierung der Grubenschächte. Darüber hinaus werden in Deponien unter Tage industrielle Abfälle eingelagert, die bei Bedarf wieder zurückgewonnen werden können.

Bei Messungen an einigen dieser Entsorgungsstandorte wurden in Zufallsbefunden N-Nitrosodimethylamin und N-Nitroso-

## N-nitrosamine contamination in the underground – use of ThermoSorb-N adsorption cartridges in mining and waste disposal applications: part 1

**ABSTRACT** The introduction of non-mining waste into the cavities created by the extraction of raw materials in salt mines resulted in unexpectedly high concentrations of N-nitrosamines being detected in exposure measurements. Positive findings with regard to N-nitrosamines were also recorded in landfill and visitor areas. In both cases, no explanation could be found as to the origin of this carcinogenic hazardous substance. In addition, the analytical measurement uncertainties of some laboratories were quite high and in some cases no reliable and reproducible measurement results could be generated due to matrix interference. In cooperation with K+S AG, the Institute for Research on Hazardous Substances (IGF) of the German Social Accident Insurance Institution for the raw materials and chemical industry (BG RCI), the BDE trade association and the Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance (IFA), a project was therefore initiated with the aim of investigating the causes of the high nitrosamine concentrations and optimising protective measures in mines. To this end, various laboratory and on-site measurements were undertaken, some of the results of which are still pending at the time of publication. This publication describes the background and the tests and theories to date. The results and their consequences for the measurements of N-nitrosamines underground will be published in a follow-up article.

diethylamin nachgewiesen. Die höchsten Konzentrationen wurden dabei bei dem so genannten offenen Versatz festgestellt. Nitrosamine können einerseits mit den einzulagernden Stoffen eingebracht werden, andererseits durch Tätigkeiten in den untertägigen Grubenräumen entstehen. Der Mechanismus der N-Nitrosaminbildung resultiert hier aus der dominierenden Reaktion durch die Freisetzung von sekundären Aminen einzelner Inputstoffe (Abfälle) mit nitrosierenden Agenzien, z.B. Stickstoffoxide ( $\text{NO}_x$ ) aus Dieselmotoremissionen (DME) oder Sprengschwaden.

In dazugehörigen untertägigen Bereichen dieser Anlagen wurden jedoch Konzentrationen an N-Nitrosaminen ermittelt, die teilweise deutlich oberhalb der Toleranzkonzentration (TK) für den Summenwert für die N-Nitrosamine nach der Technischen

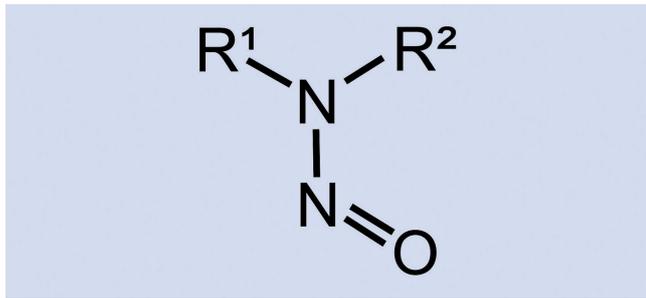


Bild 1. Strukturformel Nitrosamine. Grafik: IFA

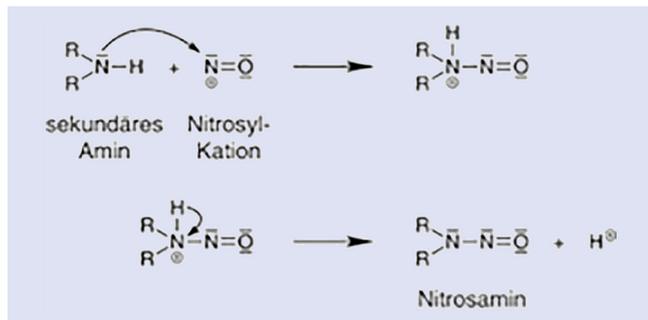


Bild 2. Reaktionsmechanismus zur Bildung von N-Nitrosaminen. Grafik: [6]

Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 552 „Krebserzeugende N-Nitrosamine der Kat 1A und 1B“ [1] lagen.

Das führt zu der Frage, ob hierfür weitere Quellen in Frage kommen und/oder ob es möglicherweise bergbauspezifische Querempfindlichkeiten gibt, die bislang von der Ermittlungsmethode nicht berücksichtigt wurden.

Die Messverfahren, die für die Bestimmung der Konzentration von Gefahrstoffen in der Luft am Arbeitsplatz im Einsatz sind, werden in den Laboren gemäß der Normung, z. B. DIN EN ISO 22065 [2], entwickelt. Dabei werden Versuche bei Raumluft und -temperatur und einer relativen Luftfeuchte von 20 bis 80% durchgeführt. Die klimatischen Bedingungen unter Tage weichen jedoch sehr stark von diesen Laborbedingungen ab.

Angesichts der hohen Überschreitungen der TK für N-Nitrosamine in einigen Bergwerken besteht dringender Handlungsbedarf, aufgrund dessen die Fa. K+S AG, das Institut für Gefahrstoff-Forschung (IGF) der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und Chemische Industrie (BG RCI), der Bundesverband der Deutschen Entsorgungs-, Wasser- und Kreislaufwirtschaft e. V. (BDE) und das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) tätig wurden. Darüber hinaus fehlen in der TRGS 552 bisher bergbauspezifische Empfehlungen.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Versatz

Zur Vermeidung von Bergschäden an der Oberfläche und innerhalb eines Grubenfeldes werden auf Grundlage des Bundesberggesetzes, in Abhängigkeit von den gebirgsmechanischen Gegebenheiten, einsturzgefährdete Grubenbaue mit verschiedenen Versatzbaustoffen, die aus bergbaufremden Materialien bestehen, gefüllt. Dieser Einlagerungsprozess hilft, die Stabilität des Bergwerks zu erhalten. Neben der Verwertung durch Versatz werden industrielle Abfälle auch in Deponien unter Tage entsorgt. Während die sortenreine Einlagerung bei Deponien eine Rückholopti-

on ermöglicht, ist diese Option bei Versatzstoffen nicht vorgesehen.

Als Versatzstoffe werden Abfälle aus der Rauchgasreinigung von industriellen Verbrennungsanlagen (Filter- und Kesselstäube), kontaminierte Bauabfälle (Böden, Bauschutt etc.), Abfälle aus Behandlungsanlagen (vorgemischte Abfälle, Bodenwaschanlagen etc.), Produktionsabfälle aus der Industrie in fester Form (Gießereialtsande etc.) sowie verfestigte Schlämme aus der Reinigung der Industrieabwässer verwendet, die nicht Recyclingvoraussetzungen genügen. Eingelagert werden sowohl Monostoffe als auch Versatzmischungen.

Die unterschiedlichen Verfahren der Verwertung als Versatz reichen aktuell vom offenen Versatz (Schüttgut, Pellets) über den losen oder verfestigten (konditionierten) Versatz in geschlossenen Gebinden (Big Bags, Sackware) bis hin zum Dickstoff- und Spülversatz in geschlossenen Rohrsystemen. Deponiestoffe werden ebenfalls in Big Bags oder bei einem höheren Gefährdungspotenzial in dicht verschlossenen Gebinden (Fässer, Container etc.) sortenrein eingelagert.

### 2.2 Nitrosamine

Bei N-Nitrosaminen handelt es sich um organische, stickstoffhaltige Verbindungen mit folgender Strukturformel, wobei es sich bei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> um Alkyl- oder Aryl-Reste handelt (Bild 1).

Anhand von Tierversuchen wurden die meisten N-Nitrosamine als krebserzeugend eingestuft [3, 4]. Gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (CLP-Verordnung) sind zwölf der in industriellen Bereichen am häufigsten vorkommenden N-Nitrosamine als krebserzeugend der Kategorie 1 B eingestuft. Nach TRGS 905 „Verzeichnis krebserzeugender, keimzellmutagener oder reproduktionstoxischer Stoffe“ [5] gelten Gemische, die N-Nitrosamine oberhalb der im Verzeichnis 4 angegebenen Konzentrationen, ebenfalls als krebserzeugend.

Nitrosamine entstehen hauptsächlich bei industriellen Prozessen und treten nicht natürlich in der Umwelt auf. Die Bildung erfolgt durch die Reaktion von sekundären Aminen mit nitrosierenden Reagenzien (Bild 2).

### 2.3 Probenahme und Analytik

Am IFA wurde ein etabliertes Verfahren zur Bestimmung der in der Luft am Arbeitsplatz gasförmig oder ggf. an Stäuben gebunden vorliegenden flüchtigen N-Nitrosamine validiert und in der IFA-Arbeitsmappe unter der Kennzahl 8172 [7] sowie in der DGUV Information DGUV-I 213-523 [8] publiziert. Bei der Probenahme wird mittels einer Akku-Probenahmepumpe mit einem Volumenstrom von 1,667 l/min ein definiertes Luftvolumen für mindestens drei Stunden durch ein ThermoSorb-N-Röhrchen gesaugt (Bild 3).

Die beaufschlagten Probenträger werden innerhalb von sieben Tagen mit N-Nitroso-n-butyl-n-propylamin-Lösung als internem Standard versetzt und anschließend mit 2 ml eines Gemisches aus Dichlormethan/Methanol (3 : 1) eluiert. Das Eluat wird in einem Autosamplergefäß aufgefangen, mit einer Spritze aufgenommen und durch einen Einmalfilter in ein Autosamplergläschen filtriert. Danach erfolgt die qualitative und quantitative Bestimmung mittels Gaschromatographie (GC) mit Thermal Energy Analyser (TEA). Die quantitative Bestimmung erfolgt mit der Methode des internen Standards.

Wird in einer Probe ein N-Nitrosamin mit einem Gehalt oberhalb der Bestimmungsgrenze ermittelt, wird ein Teil der Probe in ein Klarglas-Autosamplergefäß mit Klarglasmikroeingang umgefüllt und für ca. zwei Stunden mit Ultraviolettstrahlung (UV-Licht) bei 366 nm bestrahlt. Dazu wird das Autosamplergefäß für diese Zeit auf die Bestrahlungsfläche einer UV-Lampe gestellt. Bei einer erneuten GC-Analyse der bestrahlten Probe sollte das Signal für das N-Nitrosamin deutlich kleiner sein (mindestens um 30%). Ist dies nicht der Fall, handelt es sich bei der signalgebenden Substanz um eine Störkomponente und nicht um ein N-Nitrosamin. Das Analyseergebnis für N-Nitrosamine ist somit kleiner der Bestimmungsgrenze.

### 3 Aufbau und Prinzip der ThermoSorb-N Kartusche

Bei der Luftprobenahme von N-Nitrosaminen in Arbeitsbereichen werden im IFA und durch die messtechnischen Dienste der Unfallversicherungsträger sogenannte ThermoSorb-N-Kartuschen der britischen Fa. Ellutia verwendet. Es handelt sich hierbei um die einzigen kommerziell verfügbaren Probenträger für die Sammlung von N-Nitrosaminen in der Luft am Arbeitsplatz. Der genaue Aufbau der Kartuschen ist nicht bekannt. In den Prospektbroschüren der Herstellerfirma befindet sich zwar eine Skizze des schematischen Aufbaus (**Bild 4**). Diese Darstellung stellt jedoch lediglich das grundsätzliche Wirkprinzip der ThermoSorb-N-Kartuschen dar.

Nach Rounbehler et al. [9] enthält die Kapsel ein Gemisch aus Magnesiumsilikat, Aminfangmittel (Komplexbildner) und einem koeluerenden Nitrosierungsinhibitor.

Der Aminfänger (Amine Trap) dient in erster Linie dazu, in der Luft vorhandene sekundäre Amine zu adsorbieren. Der Nitrosierungsinhibitor soll ebenfalls vorhandene Stickoxide „neutralisieren“. Mit diesen beiden Schichtungen ist der unter Abschnitt 2.2 beschriebene Reaktionsschritt nicht mehr möglich und die Bildung von N-Nitrosaminen, die ansonsten während der Probenahme entstehen könnten und somit ein falsch positives Ergebnis erzeugen würden (Artefaktbildung), ist unterbrochen.

Problematisch sind fehlende Informationen über die speziellen Trägermaterialien und insbesondere die entsprechenden Kapazitäten der einzelnen Schichtungen, die zudem in testweise geöffneten Kartuschen nicht mehr gefunden werden konnten.

Unter Tage herrscht zum Teil eine stark ammoniakhaltige Atmosphäre vor. Diese kann theoretisch dazu führen, dass die Kapazität des Aminfängers erschöpft ist und es zu einer Artefaktbildung von N-Nitrosaminen auf der Kartusche selbst kommt, was zu falsch positiven Ergebnissen führt.

### 4 Einfluss von Stäuben unter Tage

Im Bergbau ist die Luft (hier Wetter genannt) verfahrensbedingt mit Stäuben belastet, die über die Wetterführung sukzessive verschiedene Abschnitte des Grubengebäudes mit Arbeitsplätzen erreichen. Dieser ggf. aminhaltige Staub kann sich im Einlass des Probenträgers (ThermoSorb-N-Kartusche) ablagern. Es ist aus der Literatur und von Tests bekannt, dass es bei der Probenahme zu einer artefaktischen Nitrosaminbildung kommen kann. Dieser Effekt soll in der ThermoSorb-N-Kartusche durch einen sauren Inhibitor vermieden werden. Der Staub, der sich vor dem Stützsieb im Lufteinlass der Kartusche anlagert, kann jedoch nicht mit



**Bild 3.** IGF-Probenahme mit PDS und ThermoSorb-N-Kartuschen. Foto: IGF

dem Inhibitor in Berührung kommen. Dadurch könnten im Staub enthaltene Amine mit den Stickoxiden in der Luft N-Nitrosamine bilden. Diese würden dann von der Kartusche adsorbiert werden. Zudem erfolgt die Elution der Kartuschen bei der Probenvorbereitung entgegen der Probenahme, sodass beim Eluieren miterfasste Stäube ebenfalls ins Eluat gelangen (**Bild 5**, **Bild 6**). Somit könnten sie zu fehlerhaften Befunden (Mehrfunden) führen.

### 5 Einfluss des basischen Milieus

Der Inhibitor „fängt“ Amine, indem eine Sulfonsäuregruppe mit den Aminen zu einem Sulfonamid und Wasser reagiert. Durch die Bildung von Wasser ist die Reaktion thermodynamisch und kinetisch begünstigt, sodass der Inhibitor eine hohe Aktivität besitzt. In einer Untertageverwertung oder auch einer Untertageponie werden Materialien eingelagert, deren pH-Wert im basischen Bereich liegt, bzw. aus denen auch basische Gase entstehen können. Dieses basische Milieu könnte die Aktivität des Inhibitors vermindern oder gar unterbinden.

Es sind z. B. deutliche Konzentrationen von Ammoniak im Bereich des Arbeitsplatzgrenzwertes (AGW) bekannt. Ammoniak unterliegt dem gleichen Reaktionsmechanismus wie Amine. Hierdurch ergibt sich die Frage, ob der Inhibitor über eine ausreichende Kapazität verfügt, um neben dem Ammoniak und den anderen Aminen auch noch die relevanten sekundären Amine zu binden, die zu einer artefaktischen Bildung von N-Nitrosaminen führen können.

Die Atmosphäre unter Tage ist in Entsorgungsbetrieben außerdem zum Teil stark  $\text{NO}_x$ - bzw. ammoniakhaltig. Dieses beruht auf den Abgasemissionen dieselgetriebener Gleislosfahrzeuge, Sprengschwaden und aminhaltigen Abfällen. Darüber hinaus werden Gummiprodukte in Form von Gurtförderern und Fahrzeug-

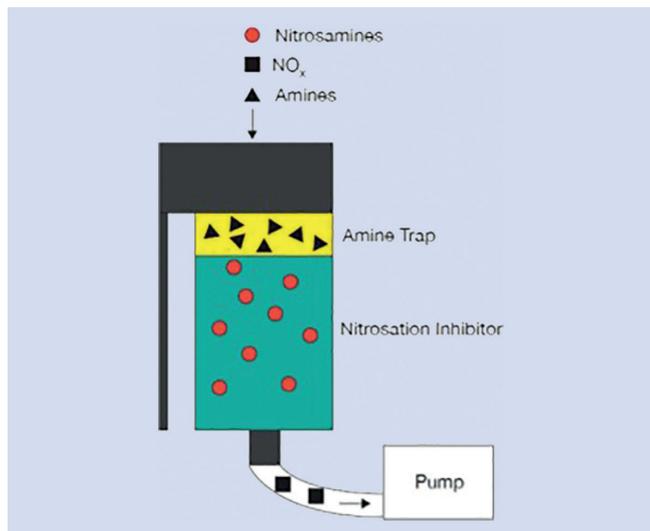


Bild 4. Prinzipbild einer ThermoSorb-N-Kartusche. Grafik: Fa. Ellutia

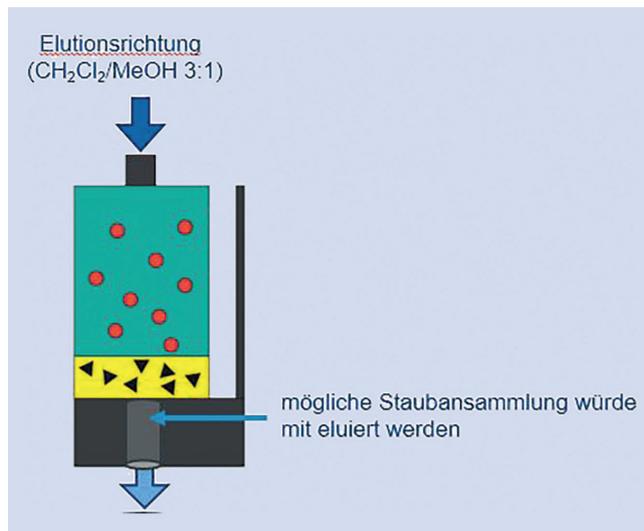


Bild 5. Elution der Kartuschen. Grafik: Fa. Ellutia (bearbeitet)



Bild 6. Fa. K+S-Probenahme mit Probenahmepumpe und ThermoSorb-N-Kartusche. Foto: K+S

reifen eingesetzt, deren Nitrosaminemissionen lange bekannt sind.

## 6 Einfluss der Luftfeuchten

Dieses Messverfahren wurde nach den Vorgaben der Norm DIN EN ISO 22065 [2] validiert. Die Versuche erfolgten dabei unter Laborbedingungen. Mögliche Einflussgrößen auf die Probenahme und den Probenträger wurden dabei unter Standardbedingungen untersucht. Bei der Validierung der Methode konnte eine Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte nachgewiesen werden. Die Probenahme ist bis zu einer relativen Luftfeuchte von 40% ohne signifikanten Einfluss auf die Wiederfindung durchführbar. Ab einer relativen Luftfeuchte von 60% ist eine qualitative Auswertung des N-Nitrosamingehaltes nicht mehr möglich. Bei relativen Luftfeuchten zwischen 40 und 60% ist die Wiederfindung der N-Nitrosamine konzentrationsabhängig. Bei hohen Konzen-

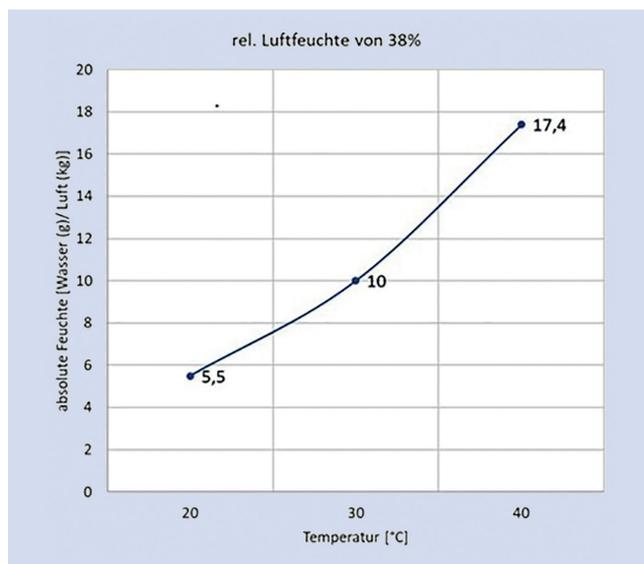


Bild 7. Abhängigkeit der absoluten Luftfeuchte von der Temperatur. Grafik: Fa. K+S

trationen kommt es hier zu Durchbrüchen, die jedoch durch Verwendung von zwei hintereinander geschalteten ThermoSorb-N-Kartuschen abgefangen werden können.

Für gängige Arbeitsplätze sind die im Rahmen einer Verfahrensentwicklung nachgestellten Versuche repräsentativ. In untertägigen Arbeitsbereichen herrschen jedoch besondere klimatische Verhältnisse, die im Zuge einer Verfahrensentwicklung keine Berücksichtigung finden. So herrschen unter Tage in der Regel höhere Temperaturen, Staubkonzentrationen und absolute Luftfeuchten.

Bild 7 zeigt beispielhaft den steigenden absoluten Wassergehalt der Luft bei steigender Temperatur, aber konstanter relativer Luftfeuchte auf.

Der Einfluss der relativen Luftfeuchte wird bei Verfahrensentwicklungen untersucht. Inwieweit die absolute Luftfeuchte einen Einfluss auf die Sammlung von N-Nitrosaminen hat, bedarf eventuell noch besonderer Untersuchungen.



**Bild 8.** Versuchsreihe zur Standzeit personenbezogener Atemschutzgeräte. Grafik: Fa. K+S

## 7 Schutzmaßnahmen

Nach dem Zufallsfund wurden durch die Betriebe, zum Teil mit Unterstützung des IGF der BG RCI, zahlreiche Messungen an relevanten Betriebspunkten im Rahmen der Verpflichtungen nach § 7 (1) und § 13 Gesundheitsschutz-Bergverordnung [10] in Verbindung mit § 6 (1) Nr. 3 und 8 Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) „Informationsermittlung und Gefährdungsbeurteilung“ [11] durchgeführt.

Der Umfang der Nachweise, die Höhe der ermittelten Konzentrationen und die fehlende Reproduzierbarkeit verursachten betriebsübergreifende Anstrengungen und sofortige Maßnahmen gemäß GefStoffV und TRGS 402 [12]. Bei der Vorgehensweise ist die Rangfolge der Schutzmaßnahmen zu beachten, zu der auch in der TRGS 552 Hinweise gegeben werden. Die Umsetzbarkeit geeigneter Schutzmaßnahmen unterscheidet sich jedoch aufgrund der unterschiedlichen Verhältnisse (Bewetterung, Höhe der N-Nitrosaminkonzentration, Verfahrenstechnik der Einbringung etc.) in den Grubenbetrieben.

Als Sofortmaßnahmen wurden geeignete kombinierte Atemschutzgeräte der Klasse A1 P3 R gem. DGUV Regel „Benutzung von Atemschutzgeräten“ (DGUV-R 112-190) [13] eingesetzt und Expositionsbereiche in den Grubenbetrieben ausgewiesen. Die Ermittlung der Standzeit der Kombifilter bereitete jedoch Schwierigkeiten, da der Durchbruch des Schadstoffes durch den Geräteträger nicht wahrnehmbar ist und nur durch mitunter langwierige Versuchsreihen vor Ort bestimmt werden kann (**Bild 8**).

Primär gilt jedoch die Schutzmaßnahme in Form der Substitution von Aminen in den Abfällen. Zur Überprüfung erfolgt die spezifische Materialanalytik. Die Ergebnisse dieser analytischen Vorprüfungen dient einerseits für die bergbauhygienische Begutachtung und die behördliche Zulassung der Versatzstoffe. Andererseits wurden Abfälle systematisch auf Amine untersucht und zur Reduzierung Kontakt mit den Abfallerzeugern aufgenommen, die häufig über den Amingehalt nicht informiert waren. Letztendlich mussten auch einige Abfälle wie Hydroxidschlämme von der Verwertung unter Tage ausgeschlossen werden.

Organisatorische Schutzmaßnahmen wurden entsprechend der örtlichen Gegebenheiten einerseits durch den zeitbegrenzten Einsatz von Mitarbeitenden in möglicherweise hochbelasteten Arbeitsbereichen oder den Einsatz von Persönlicher Schutzausrüstung (PSA) umgesetzt. Hier setzt die Gebrauchsdauerbeschrän-



**Bild 9.** Versuchsreihe zur Eignung und Standzeit modifizierter Überdruckbelüftungsanlagen. Grafik: Fa. K+S

kung des ausgewählten Atemschutzgerätes dem Arbeitseinsatz infolge der Zeit unter Atemschutz – unter Berücksichtigung von Klima und Arbeitsschwere – mit max. 120 Minuten vor einer Erholungspause Grenzen.

Die Entwicklung angepasster technischer Schutzmaßnahmen benötigte umfangreiche externe Beratungen und zeitaufwändige betriebsinterne Versuchsreihen. Daraus resultieren die Verbesserungen der Wirksamkeit von Überdruckbelüftungsanlagen in Fahrzeugkabinen und die Reduzierung von Schleichwetteren (undichte Abmauerungen) in verfüllten Grubenräumen.

Durch den luftdichten Verschluss der bereits mit Abfällen verfüllten ehemaligen Abbaukammern wird die andauernde Entstehung von N-Nitrosaminen durch den permanenten Eintrag nitroser Gase aus dem Betriebsgeschehen unterbunden.

Auch tägliche regelmäßige Reinigungen aller Fahrzeugkabinen von eingebrachten Stäuben in den Verwertungsbetrieben bewirkten eine Reduzierung der Exposition.

Die bisher verwendeten Überdruckanlagen in den Fahrzeugkabinen wurden technisch optimiert, indem der Aktivkohlefilterteil (A1) der mehrstufigen Patronenfilter auf die N-Nitrosaminbelastung angepasst wurde. Auch hier wurde zunächst die Wirksamkeit durch Versuchsreihen überprüft (**Bild 9**).

Das neue Filtersystem (Leistung 60 m<sup>3</sup>/h) nach DIN EN 14387 bedingt, neben dem H13 Kabinenfilter, jedoch ein zusätzliches vorgeschaltetes Grobfilterbauteil (**Bild 10**).

Für die Wirksamkeit der Patronenfilter ist einerseits der rechtzeitige und regelmäßige Filterwechsel von Bedeutung. Andererseits sind die Fenster der Fahrzeuge geschlossen zu halten und Türdichtungen zu prüfen. Die Abläufe der Tätigkeiten mit den Fahrzeugen sind derart zu optimieren, dass der Mitarbeitende die Fahrzeugkabine währenddessen möglichst nicht verlassen muss.

Der Einsatz oben beschriebener Atemschutzgeräte kann – im Sinne von § 7 GefStoffV – somit auf den Aufenthalt der Mitarbeitenden außerhalb wirksam schutzbelüfteter Fahrzeugkabinen reduziert werden.

## 8 Bisherige Unternehmungen

### 8.1 Analysen von Materialproben und aus Luftprobenahmen

Bekanntermaßen entstehen N-Nitrosamine bei der Herstellung von Gummiprodukten (z. B. Reifen, Gurtförderbändern). Bei vor-



**Bild 10.** Filteraustausch optimierter Schutzbelüftung (ohne Deckel).  
Grafik: Fa. K+S

hergehenden Materialanalysen von Gurtbändern, die unter Tage zwecks Materialtransport verwendet werden, konnten in Gurtbändern zweier Hersteller N-Nitrosamine identifiziert werden.

Im ersten Schritt der Ursachenforschung wurden daher unter Tage Materialproben (Staub) an unterschiedlichen Stellen entnommen. Die Entnahmestellen befanden sich zum einen an Orten, an denen viel Verkehr durch Gleislosfahrzeuge (Muldenkipper, Schiebekasten-Schwerlast-Lkw, Radlader, Servicefahrzeuge etc.) herrscht, in der Annahme, dass dort eine hohe N-Nitrosamin-Kontamination vorliegt. Als Referenz sollten zum anderen Staubproben dienen, die an Stellen entnommen wurden, an denen keine Kontamination von N-Nitrosaminen erwartet wurde (z. B. Frischwetterwege). Diese Proben wurden am IFA in Anlehnung an das Messverfahren der IFA-Arbeitsmappe Kennzahl 8172 [7] mittels GC-TEA analysiert. Bei allen untersuchten Materialproben konnten keine N-Nitrosamine oberhalb der Bestimmungsgrenzen detektiert werden. Somit wurde eine Kontamination durch den Gummiabrieb der Fahrzeuge als Ursache für die hohen Konzentrationen an N-Nitrosaminen ausgeschlossen.

Luftprobenahmen im Rahmen eines Messprogramms der Fa. K+S ergaben widersprüchliche Konzentrationen an N-Nitrosaminen nach Doppelbestimmungen in Zentralwerkstätten sowie Reifen- und Gurtbandlagern verschiedener Bergwerke. Der Einfluss von Gummiprodukten, aber auch das Reaktionsverhalten des Probeträgers unter Tage, konnte wegen der stark unterschiedlichen Analyseergebnisse von kleiner Akzeptanzkonzentration (AK) bis großer TK nicht bewertet werden.

Diese Ergebnisse spiegeln die Vielzahl der Analyseergebnisse aus Probenahmen in verschiedenen Bereichen betroffener Bergwerke wider, bei denen an Betriebspunkten häufig stark abweichende bzw. nicht reproduzierbare Konzentrationen ermittelt wurden. Dabei wurden auch in Deponie- und Besucherbereichen N-Nitrosamine nachgewiesen.

## 8.2 Überprüfung der Artefaktbildung während der Lagerung

Nachfolgend wurde vom IFA untersucht, ob es durch die in den Abschnitten 3 und 4 dargestellten Einflüsse (Staub und basische Umgebungsbedingungen) während der Lagerung nach der Probenahme auf den Kartuschen selbst N-Nitrosamine gebildet

werden und im Laufe der Zeit eine Konzentrationserhöhung von Nitrosaminen beobachtet werden kann. Dafür wurden unter Tage mehrere Kartuschen parallel beaufschlagt. Diese wurden dann einmal direkt nach der Probenahme vor Ort sowie nach drei und sieben Tagen eluiert. Eine lagerbedingte Artefaktbildung konnte dabei ausgeschlossen werden. Es konnte keine Erhöhung der Messwerte nach längerer Lagerdauer beobachtet werden.

## 8.3 Kapazität des Aminfängers (flüssiger Ammoniak, gasförmiger Ammoniak)

Im Rahmen von Laborversuchen wurde ebenfalls geprüft, ob der Aminfänger „künstlich“ durch Dotierung zum einen mit gasförmigem und zum anderen mit flüssigem Ammoniak verschiedener Konzentrationen deaktiviert werden kann. Nach Zugabe von Ammoniaklösung und einem Trocknungsschritt wurden die so vorbehandelten Kartuschen mit N-Nitrosaminlösung dotiert und analog zu Luftproben aufgearbeitet und analysiert. In beiden Versuchsserien wurde begleitend ebenfalls der pH-Wert des Eluates bestimmt, um anhand dessen eine Aussage über den Verbrauch des Aminfängers treffen zu können. Die Ergebnisse der pH-Werte bei den mit flüssigem Ammoniak dotierten Kartuschen bestätigen tendenziell die These des Verbrauches des Aminfängers. Es konnte ein Anstieg des pH-Wertes nachgewiesen werden. Sowohl die Auswertung der Wiederfindungen von N-Nitrosaminen bzw. sekundären Aminen als auch die komplette Auswertung der Ergebnisse der mit gasförmigem Ammoniak beaufschlagten Kartuschen stehen noch aus und liegen zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht vor.

## 9 Ausblick

### 9.1 Kapazitätserhöhung des Aminfängers durch Vorfilter

Während der Konsultation im Rahmen des Gesetzgebungsablaufes der EU 2023 zur Festlegung von Occupational Exposure Limits (OEL) für N-Nitrosamine wurde ein österreichisches Patent der Fa. Lenzing zur Probenahme der Kartuschen mit einem imprägniertem Vorfilter bekannt, das aus Problemen bei der Probenahme auf N-Nitrosamine während der Zellstoffproduktion resultiert.

In zwei Versuchsreihen wurden aktuell unter Tage Versuche unter staubarmen und unter staubigen Verhältnissen mit verschiedenen Vorfiltern durchgeführt.

Im Rahmen von Vorermittlungen wurden drei verschiedene Vorfilter ausgewählt. Dabei handelte es sich um einen sauer imprägnierten Planfilter, ein Adsorptionsröhrchen, das aufgrund der Imprägnierung des Materials geeignet ist, Amine zu adsorbieren, und einen mit Säurelösung gefüllten Flüssigsammler (Impinger, B70). Jeweils einer dieser Filter wurde vor zwei miteinander verbundenen ThermoSorb-N-Kartuschen geschaltet (**Bild 11**).

Bei der Probenahme wurden die Flüssigsammler in mit Eis gekühlten Thermobehältnisse eingespannt. Dies soll verhindern, dass zusätzliche Feuchtigkeit aus der flüssigen Phase auf die ThermoSorb-N-Kartuschen gelangt und somit zu feuchtigkeitsbedingten Wiederfindungsverlusten führen könnte (**Bild 12**).

Als Referenz zu den oben beschriebenen Versuchsaufbauten wurden Probenahmen mit zwei hintereinander geschalteten ThermoSorb-N-Kartuschen ohne Vorfilter beaufschlagt. Durch eine Promotionsarbeit hat sich zudem die Möglichkeit ergeben, diesen oben beschriebenen Versuchsaufbau, ebenfalls mit nachgeschalte-



Bild 11. Aufbau der Versuchsreihe mit Tiefen- und Planfiltern. Grafik: Fa. K+S



Bild 12. Aufbau der Versuchsreihe mit gekühlten Impingern. Grafik: Fa. K+S

ten ThermoSorb-Röhrchen, in der Praxis zu testen. Bei diesen Röhrchen konnten ebenso mehrfach Artefaktbildungen von N-Nitrosaminen nachgewiesen werden.

Zum Zeitpunkt dieser Veröffentlichung sind noch keine Ergebnisse dieser Versuchsreihe bekannt. Diese werden in einem Folgeartikel veröffentlicht.

## 9.2 Vorläufiges Fazit

Aufgrund der bisher vorliegenden Forschungsergebnisse ist zu berücksichtigen, dass unter Tage wiederholt sehr hohe Analysenwerte für N-Nitrosamine auftreten, die infolge paralleler Probenahmen jedoch nicht reproduzierbar sind. Durch aufwendige Reihenuntersuchungen lassen sich – insbesondere nach Maßnahmen zur Reduzierung – Tendenzen zur Veränderung der Expositionen erkennen. Die Einflüsse der Grubenstäube auf den Probeträger bzw. die Eignung des Probenträgers unter den spezifischen Bedingungen unter Tage sind weiterhin laufender Forschungsschwerpunkt. Somit können aktuell die ermittelten Analyseergebnisse nur unter dem Vorbehalt der noch ausstehenden Validierung der eingesetzten ThermoSorb-N-Adsorptionskartuschen der Fa. Ellutia für den Einsatz unter Tage bewertet werden. Mit erheblichem Aufwand konnten bisher zahlreiche Schutzmaßnahmen im Sinne der GefStoffV entwickelt werden, deren Umsetzung in Abhängigkeit von den spezifischen Tätigkeiten, dem Grubengebäude und der Wetterführung sowie den ermittelten Konzentrationen bereits zur Reduktion der Expositionen gegenüber N-Nitrosaminen führten.

Die Ergebnisse der in diesem Artikel beschriebenen Versuche und deren Konsequenzen auf die Probenahme und Messung von N-Nitrosaminen unter Tage werden in einem Folgeartikel veröffentlicht

## Literatur

- [1] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Krebs erzeugende N-Nitrosamine der Kat 1A und 1B (TRGS 552). Ausgabe September 2018, GMBI. 2018, S. 913-934 [Nr. 48].
- [2] DIN EN ISO 22065: Luft am Arbeitsplatz – Gase und Dämpfe – Anforderungen an die Evaluierung von Messverfahren mit pumpenbetriebenen Probenahmegeräten, Ausgabe 2021.
- [3] Hill, M. J.: Nitrosamines, VCH Verlagsgesellschaft 1988.

- [4] U.S. Department of Health and Human Services: Nitrosamines, Report on Carcinogens, 14. Ausgabe, 2016, U.S. Department of Health and Human Services.
- [5] Technische Regel für Gefahrstoffe: Verzeichnis krebserzeugender, keimzellmutagener oder reproduktionstoxischer Stoffe (TRGS 905) Ausgabe März 2016, GMBI 2016, S. 378-390 [Nr. 19].
- [6] Roth, H. J.: Nitrosamine – kein neues Problem. DAZ (2018), Nr. 32, S. 26.
- [7] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung: Messung von Gefahrstoffen – IFA-Arbeitsmappe (Expositionsermittlung bei chemischen und biologischen Einwirkungen) Kennzahl 8172. Erich Schmidt: Berlin, (Loseblattsammlung).
- [8] DGUV Information 213-523: Verfahren zur Bestimmung von N-Nitrosaminen, Ausgabe September 2021.
- [9] Rounbehler, D. P.; Reisch, J. W.; Fine, D. H.: "Nitrosamine Air Sampling Using a New Artifact-Resistant Solid Sorbent System," Sampling and Analysis of Toxic Organics in the Atmosphere, ASTM STP 721. American Society for Testing and Materials, 1980, pp. 80-91.
- [10] Bergverordnung zum gesundheitlichen Schutz der Beschäftigten (Gesundheitsschutz- Bergverordnung-GesBergV) vom 31.07.1991, BGBl. I S. 1751.
- [11] Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV) vom 26.11.2010, BGBl. I.
- [12] Technische Regel für Gefahrstoffe: Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition (TRGS 402), Ausgabe: September 2023, GMBI. 2023, S. 898-920 [Nr. 42].
- [13] DGUV Regel 112–190: Benutzung von Atemschutzgeräten, Ausgabe November 2021.

Dipl.- Chem. Silke Werner,

Dipl.- Chem. (FH) Carina Engel

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

Dipl.- Geogr. Jörg Giesen,

A dB Michael Koob

Institut für Gefahrstoff-Forschung (IGF) der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI), Bochum.

Burghardt Hüppe

K+S Aktiengesellschaft, Unterbreizbach.