

Nitrosamine in Arbeitsbereichen – ein gelöstes Problem?

D. Breuer, R. van Gelder

1 Einleitung

In den 80er Jahren und in den frühen 90er Jahren wurde das Auftreten von Nitrosaminen in Arbeitsbereichen sehr intensiv untersucht. In zahlreichen Publikationen wurde das Gefährdungspotenzial der als krebserzeugend eingestuft N-Nitrosamine als hoch dargestellt [1]. In Deutschland wurden daraufhin für N-Nitrosamine ein der Problematik speziell angepasstes Regelwerk erarbeitet.

Die betroffenen Berufsgenossenschaften und das Berufsgenossenschaftliche Institut für Arbeitssicherheit – BIA haben sich der Nitrosaminproblematik bereits frühzeitig angenommen.

Gut zehn Jahre nach Einführung der speziellen Regelungen für Nitrosamine stellt sich nun die Frage, ob sich Erfolge für den Arbeitsschutz eingestellt haben, Gefährdungen gemindert werden konnten oder die Nitrosaminproblematik sogar ganz gelöst ist.

2 Entwicklung des Regelwerkes

Bereits im Jahr 1988 erschien die erste Fassung der TRGS 552 – N-Nitrosamine, in der erstmals die Arbeitsbereiche, in denen N-Nitrosamine auftreten, zusammengefasst waren und ein Orientierungswert zur Beurteilung der Luft in Arbeitsbereichen genannt wurde [2]. Bereits wenige Jahre danach wurde der Orientierungswert durch eine Technische Richtkonzentration (TRK) ersetzt [3], die TRGS 552 überarbeitet [4] und spezielle Regelungen bzw. Empfehlungen für die Gummiindustrie und den Umgang mit wassergemischten Kühlschmierstoffen festgelegt [5; 6]. Der Geltungsbereich der TRK wurde in den folgenden Jahren noch zweimal überarbeitet bzw. verändert [7; 8].

Tabelle 1 Nitrosamine nach § 35 der Gefahrstoffverordnung.

Nitrosamine	Abkürzung
N-Nitrosodibutylamin	NDBA
N-Nitrosodiethylamin	NDEA
N-Nitrosodiethanolamin	NDELA
N-Nitrosodi-i-propylamin	NDiPA
N-Nitrosodimethylamin	NDMA
N-Nitrosodipropylamin	NDPA
N-Nitrosoethylphenylamin	NEPA
N-Nitrosomethylethylamin	NMEA
N-Nitrosomorpholin	NMOR
N-Nitrosomethylphenylamin	NMPA
N-Nitrosopiperidin	NPIP
N-Nitrosopyrrolidin	NPYR

Dr. rer. nat. Dietmar Breuer und Dipl. Chem. Rainer van Gelder, Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit – BIA, Sankt Augustin.

Zusammenfassung Krebserzeugende Nitrosamine gelten seit den frühen 80er Jahren als Stoffe mit hohem Gefährdungspotenzial in Arbeitsbereichen. Seit 1988 wurde ein der Nitrosaminproblematik angepasstes Regelwerk erarbeitet, das zum Ziel hatte, die Nitrosaminemissionen wirkungsvoll zu minimieren. Die Berufsgenossenschaften haben frühzeitig begonnen, für entsprechende Arbeitsbereiche Präventionsaktivitäten zu initiieren. Besondere Anstrengungen waren in der Metall bearbeitenden und der Gummiindustrie notwendig. Die Entwicklungen der Nitrosaminkonzentrationen seit 1989 zeigt, dass sich die Situation gebessert hat. Beim Einsatz wassergemischter Kühlschmierstoffe sind sehr hohe Maximalwerte gänzlich verschwunden, seit 1997 wurden keine Überschreitungen der Grenzwerte mehr festgestellt. In der Gummiindustrie wurde eine vergleichbare jedoch nicht so eindeutige Entwicklung beobachtet. Überschreitungen der TRK sind noch nicht auszuschließen. Vereinzelt entstehen noch Probleme durch Substanzen, die sekundäre Amine enthalten bzw. bilden können. Insgesamt ist festzustellen, dass das Nitrosaminproblem zwar noch nicht abschließend gelöst ist, die Lösungswege aber bekannt sind und von den betroffenen Industriezweigen umgesetzt werden.

Nitrosamines in the working environment – a problem solved?

Abstract Since the early eighties, carcinogenic nitrosamines have been considered substances with a high risk potential in the working environment. Since 1988 activities have been developed to set up regulations that are especially adapted to the particular requirements posed by nitrosamines and which aim at an efficient reduction of nitrosamine emissions. The German institutions for statutory accident insurance and prevention (Berufsgenossenschaften) started very early to carry out intensive prevention activities at the concerned workplaces. Particular efforts were necessary in the metalworking and in the rubber industry. The development of nitrosamine concentrations since 1989 reflects a clear improvement of the situation. Extremely high values, as they occurred in connection with the use of water-mixable cooling lubricants disappeared completely, and since 1997 limit values have not been exceeded any longer. A similar but less evident development could be observed in the rubber industry; concentrations above the TRK-value, however, cannot yet be excluded. Some problems still exist in connection with substances containing or producing secondary amines. It can be concluded that although the problems related to nitrosamines have not yet been completely resolved, the concerned industries know how to tackle them and actually do so.

In § 35 der Gefahrstoffverordnung sind zwölf krebserzeugende N-Nitrosamine (**Tabelle 1**) genannt. Diese Nitrosamine können in zahlreichen Arbeitsbereichen auftreten (vgl. **Tabelle 2**), am stärksten betroffen sind jedoch die Gummiindustrie und die Metall bearbeitende Industrie beim Umgang mit wassergemischten Kühlschmierstoffen.

2.1 Metall bearbeitende Industrie

Für wassergemischte Kühlschmierstoffe wurde 1988 – neben den Regelungen in der TRGS 552 – im Rahmen der damaligen Novellierung der Gefahrstoffverordnung der Einsatz von Nitrit in Kühlschmierstoffen, die nitrosierbare Amine enthalten, verboten [9]. Es stellte sich jedoch recht schnell heraus, dass der Verzicht auf Nitrit allein nicht ausreicht, um die Bil-

Tabelle 2 | Arbeitsbereiche,
in denen N-Nitrosamine
auftreten können [2].

Industriezweig	Arbeitsbereich/Produktionsbereich	Kritische Arbeitsbereiche	Nitrosamine
Metallbearbeitende Industrie	Metallverarbeitung	Einsatz von wassergemischten Kühlschmierstoffen, in denen Nitrosamine entstehen können	NDELA NMOR
Eisen- und Stahlindustrie	Gießerei	Abgießen	NDMA NDEA NMOR
Gummiindustrie	Abwiegen, Mischen, Halbzeugverarbeitung, Nachbearbeitung, Lagerung, Vulkanisation	Kalander, Extrusionsanlagen, Salzbäder, Vulkanisation in Formen, Lagerung von technischen Gummiartikel sowie Reifen	NDMA NDEA NDBA NPIP NMOR NMPA NEPA
Chemische Industrie	Herstellung aliphatischer Amine, Verarbeitung aliphatischer Amine	Befüllen und Entleeren von Kesselwagen, Tankwagen u.a.	NDMA NdiPA NMOR
Lederindustrie	Wasserwerkstatt		NDMA NDEA NMOR
Sonstige Industriebereiche	Verwendung von Aminen und Aminderivaten, Synthesefaserindustrie, Herstellung von Korrosionsschutzpapier, Abnehmerindustrie von Gummiartikeln		

derung von Nitrosaminen in Kühlschmierstoffemulsionen zu verhindern. Die Einwirkung nitrosierender Agenzien wie z. B. Nitrit oder nitroser Gase (NO_x) ist beim Einsatz von wassergemischten Kühlschmierstoffen nicht gänzlich auszuschließen. Dies war der Anlass für die Erarbeitung der TRGS 611, die seit 1993 den Einsatz von sekundären Aminen und im Speziellen Diethanolamin (DEA) in Kühlschmierstoffen regelt und DEA nur noch dann zulässt, wenn die Nitrosaminbildung wirkungsvoll inhibiert wird. Kühlschmierstoffe, die diese Bedingung nicht erfüllen, dürfen sekundäre Amine nur noch in einer maximalen Konzentration von 0,2 % im Konzentrat enthalten. Als geeignete Ersatzsubstanzen werden primäre Amine empfohlen, da diese Verbindungsklasse keine stabilen Nitrosamine bildet. Nach TRGS 611 müssen Randparameter wie z. B. Nitrit und pH-Wert regelmäßig kontrolliert werden.

Der Ersatz des Diethanolamins verlief in den ersten Jahren recht schleppend, doch zeigen Erfahrungen des BIA, dass die seit ca. 1996 in Deutschland verwendeten Kühlschmierstoffe in der Regel DEA-frei sind [10; 11].

2.2 Gummiindustrie

Bei der Herstellung von Gummiartikeln werden überwiegend Verfahren angewendet, bei denen Vulkanisationschemikalien zum Einsatz kommen, aus denen sich sekundäre Amine bilden können. Diese Stoffe finden sowohl bei der Herstellung von Reifen als auch von technischen Gummiartikeln Verwendung. Die Reaktion zum sekundären Amin geschieht dabei vorwiegend bei erhöhter Temperatur während der Vulkanisation [12].

Anders als beim Einsatz wassergemischter Kühlschmierstoffe ist es in der Gummiindustrie die Regel, dass verschiedene Nitrosamine nebeneinander vorkommen. Bei der Vulkanisation werden Gemische von Vulkanisationschemikalien eingesetzt, um die gewünschten technischen Eigenschaften der Gummiprodukte zu erhalten. Nicht selten treten dabei bis zu vier Nitrosamine parallel auf.

Die schwierige und aufwendige Substitution der Vulkanisationschemikalien, die krebserregende Nitrosamine bilden können, durch andere Vulkanisationssysteme, wurde zuerst bei der Herstellung von Reifen durchgeführt. Hier war die Zahl der zu ersetzenden Vulkanisationssysteme überschaubar. Bei der Herstellung technischer Gummiartikel waren sehr viel mehr und andere Vulkanisationssysteme zu substituieren, so dass dieser Prozess deutlich schleppender verlief. Hersteller technischer Gummiartikel hatten häufig mehrere hundert verschiedene Rezepturen zu überarbeiten. Diese Entwicklung schlug sich auch bei der Überprüfung des TRK-Wertes 1994 nieder. Die Ausnahmeregelungen für die Reifenindustrie wurden in zwei Schritten aufgehoben. Einzig für Reifenlager, die bereits vor 1992 genutzt wurden, gilt weiterhin der höhere Grenzwert von $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Bei der Herstellung technischer Gummiartikel gilt dieser Wert auch heute noch für die Vulkanisation und nachfolgende Arbeitsbereiche (vgl. **Tabelle 3**).

Eine zusätzliche Schwierigkeit ergab sich für die Messung der beiden aromatisch substituierten Nitrosamine N-Nitroso-methylphenylamin (NMPA) und N-Nitrosoethylphenylamin (NEPA). In der ursprünglichen TRGS 552 waren diese Nitrosamine genannt und es wurden Messwertkollektive zusammengestellt. Es stellte sich jedoch heraus, dass das angewendete und anerkannte Messverfahren, bei dem die Nitrosamine auf einem speziellen Adsorptionsröhrchen (ThermoSorb-NTM) gesammelt werden, für diese zwei Nitrosamine nicht geeignet ist [13]. Daraufhin wurden NMPA und NEPA bei der Umwandlung der Orientierungswerte in den TRK-Wert zunächst nicht berücksichtigt, und es wurde ausdrücklich darauf verwiesen, dass diese Ausnahme solange gilt, wie kein geeignetes Messverfahren zur Verfügung steht.

Mit Veröffentlichung eines neuen Denuderverfahrens für NMPA und NEPA im Jahre 1996 stand ein geeignetes Verfahren zur Verfügung und es konnten Messwertkollektive erstellt werden [14]. Im Jahr 1997 erfolgte die Erweiterung des Geltebereiches des TRK-Wertes auch auf diese zwei Nitrosamine.

Tabelle 3 | Entwicklung des Luftgrenzwertes für N-Nitrosamine.

Jahr	Grenzwert	Geltungsbereich	Nitrosamine
1988 Orientierungswert 1. Fassung der TRGS 552 (BArbBl. 9/1988)	2,5 µg/m ³	Gummiindustrie	NDMA, NMEA, NDEA, NDPA, NDiPA, NDBA, NPIP, NPYR, NMOR, NMPA, NEPA, NDELA
	1,0 µg/m ³	Alle übrigen Bereiche der Industrie	
1992 TRK TRGS 102 (BArbBl. 6/1992)	2,5 µg/m ³	Vulkanisation und nachfolgende Arbeitsbereiche einschließlich Lagerung für technische Gummiartikel und Reifen, Herstellung von Polyacrylnitril nach dem Trockenspinnverfahren unter Einsatz von Dimethylformamid, Befüllen von Kesseln und Reaktoren mit Aminen	NDMA, NMEA, NDEA, NDPA, NDiPA, NDBR, NPIP, NPYR, NMOR, NDELA
	1,0 µg/m ³	Alle übrigen Bereiche der Industrie	
1994 TRK TRGS 900 (BArbBl. 6/1994)	2,5 µg/m ³	Vulkanisation und nachfolgende Arbeitsbereiche einschließlich Lagerung für technische Gummiartikel, Altlager für Reifen (genutzt vor 1992), Herstellung von Polyacrylnitril nach dem Trockenspinnverfahren unter Einsatz von Dimethylformamid, Befüllen von Kesseln und Reaktoren mit Aminen	NDMA, NMEA, NDEA, NDPA, NDiPA, NDBA, NPIP, NPYR, NMOR, NDELA
	1,0 µg/m ³	Alle übrigen Bereiche der Industrie	
1997 TRK TRGS 900 (BArbBl. 11/1997)	2,5 µg/m ³	Vulkanisation und nachfolgende Arbeitsbereiche einschließlich Lagerung für technische Gummiartikel, Altlager für Reifen (genutzt vor 1992), Herstellung von Polyacrylnitril nach dem Trockenspinnverfahren unter Einsatz von Dimethylformamid, Befüllen von Kesseln und Reaktoren mit Aminen	NDMA, NMEA, NDEA, NDPA, NDiPA, NDBA, NPIP, NPYR, NMOR, NMPA, NEPA, NDELA
	1,0 µg/m ³	Alle übrigen Bereiche der Industrie	

mine. Damit sind wieder sämtliche in der Gefahrstoffverordnung genannten Nitrosamine bei der TRK-Wert-Regelung berücksichtigt.

3 Entwicklung der Probenzahlen im Berufsgenossenschaftlichen Messsystem Gefahrstoffe (BGMG)

Die Berufsgenossenschaften nahmen sich der Nitrosaminproblematik frühzeitig an und führen seit den frühen 80er Jahren Messungen im Rahmen des Berufsgenossenschaftlichen Messsystems Gefahrstoffe (BGMG) durch. Die Zahl der in den einzelnen Jahren durchgeführten Messungen spiegelt die Bedeutung des Nitrosaminproblems sehr gut wider (vgl. **Tabelle 4**). Bis Mitte der 90er Jahre waren kontinuierlich hohe Analysenzahlen für Nitrosamine zu beobachten, seit 1996 gehen diese jedoch in allen Bereichen zurück.

Besonders gut erkennbar ist diese Entwicklung in der Gummiindustrie (NDMA und NMOR) und in der Metall bearbeitenden Industrie beim Umgang mit wassergemischten Kühlschmierstoffen (NDELA). Auffällig ist auch der starke Anstieg der Analysenzahlen bei den „sonstigen“ Nitrosaminen Mitte der 90er Jahre. Dies deutet auf eine Verlagerung der durchgeführten Messungen von der Reifenherstellung zur Herstellung technischer Gummiartikel hin.

Die Nitrosamine NMPA und NEPA wurden bis 1991 noch mittels ThermoSorb-NTM-Röhrchen gesammelt. Nachdem sich herausgestellt hatte, dass sich auf diesem Probenträger Artefakte bilden, wenn das entsprechende nitrosierbare Amin vorhanden ist, wurden im Rahmen des BGMG keine Resultate mehr angegeben. Die Analyse dieser Nitrosamine wurde aber weiterhin durchgeführt. Wurde eines der beiden Nitrosamine nachgewiesen, erhielt der Analysenbericht einen Zusatz über den Nachweis und die bestimmte Konzentration. Dieser Zusatz diente dazu, den Messtechnischen Diensten der Berufsgenossenschaft einen Hinweis zu geben, an welchen Arbeitsplätzen mit NMPA oder NEPA zu rechnen ist. Wurden diese auf ThermoSorb-NTM-Röhrchen nicht nachgewiesen, konnten diese Nitrosamine nicht vorhanden sein, da die Resultate immer falsch positiv waren. Nach Entwicklung des Denuderverfahrens konnten die Berufsgenossenschaften ab 1996 gezielt

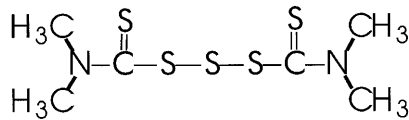
Tabelle 4 | Entwicklung der Anzahl der Analysen (alle Messungen) für Nitrosamine im BGMG von 1989 bis 1999.

Jahr	Gesamtzahl	N-Nitroso- diethanolamin	N-Nitroso- dimethylamin	N-Nitroso- morpholin	NDBA, NDEA, NDPA, NDiPA, NPIP, NPYR	NMPA, NEPA
1989	1 782	321	635	315	93	418 ¹
1990	2 804	787	776	717	100	424 ¹
1991	1 861	657	783	359	40	22 ¹
1992	2 065	617	772	561	115	0
1993	2 270	733	705	624	208	0
1994	2 023	611	586	610	216	0
1995	2 302	557	703	563	479	0
1996	2 021	548	599	437	363	74 ²
1997	1 716	491	515	388	208	114 ²
1998	1 106	330	359	231	150	36 ²
1999	1 033	236	420	249	126	2 ²

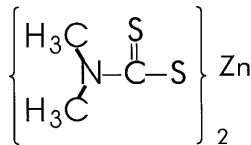
¹ Sammlung auf ThermoSorb-NTM, bei zahlreichen Messergebnissen kam es zur Bildung von Artefakten

² Messungen mit dem Denuderverfahren

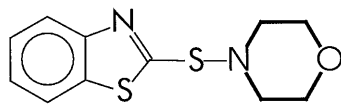
Beispiele für Substanzen,
die Nitrosamine bilden
können.



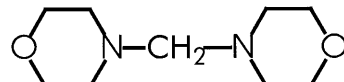
TMTD – Tetramethylthiuramdisulfid



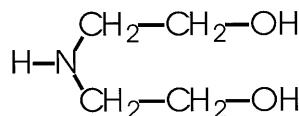
ZDMC – Zink Dithiocarbamat



MBS – 2-(4-Morpholinylmercapto)-benzthiazol



BMM - Bismorpholinomethan



DEA - Diethanolamin

4 Entwicklung der Messergebnisse

Bei den nachfolgenden Auswertungen wurden ausschließlich Messergebnisse der Dokumentation von Messdaten zu Gefahrstoffen am Arbeitsplatz – DOK-MEGA [15] verwendet. Die Messergebnisse mussten eindeutig den Arbeitsbereichen zugeordnet werden können, die Probenahmedauer musste oberhalb einer Stunde liegen und die Expositionsdauer länger als sechs Stunden sein. Daher verringerte sich die Zahl der auswertbaren Messergebnisse deutlich, bei der Metallbearbeitung zum Beispiel von 4 780 (alle Messergebnisse) auf 2 447.

4.1 Metall bearbeitende Industrie mit Einsatz von wassergemischten Kühlschmierstoffen

Beim Einsatz von wassergemischten Kühlschmierstoffen in der Metall bearbeitenden Industrie stellt NDELA das bei Weitem wichtigste Nitrosamin dar. Diethanolamin (vgl. Bild) und dessen Derivate waren in den 80er Jahren vielfach Bestandteile von Kühlschmierstoffen. Darüber hinaus kann Triethanolamin herstellungsbedingt Diethanolamin als Verunreinigung enthalten, vereinzelt kamen Produkte zum Einsatz, die bis zu 10 % Diethanolamin enthielten. In wenigen Fällen wurde auch N-Nitrosomorpholin bestimmt (vgl. Abschn. 5), die Zahl der Analysen ist jedoch gering. Es ist durchaus zulässig, die Situation in der Metall bearbeitenden Industrie anhand der Daten für NDELA repräsentativ zu beschreiben.

Für die Auswertung wurde der Zeitraum von 1991 bis 1999 gewählt. Ende 1990 wurde das Probenahmeverfahren innerhalb des BGMG geändert. Zu diesem Zeitpunkt wurde ein imprägnierter Glasfaserfilter als Probenträger eingeführt, bei dem die Artefaktbildung von NDELA aus auf dem Filter mit abgedecktem Diethanolamin wirkungsvoll verzögert wird [16; 17]. Bei dem bis zu diesem Zeitpunkt eingesetzten nicht imprägnierten Glasfaserfilter waren Artefaktbildungen möglich, wenn die Probe nicht innerhalb einer Woche analysiert war. Es war zum damaligen Zeitpunkt zwar sichergestellt, dass die beaufschlagten Filter möglichst umgehend zur Analyse ins BIA geschickt wurden, doch war aus den vorliegenden Daten nicht eindeutig herauszufiltern, ob Artefaktbildungen gänzlich auszuschließen sind. Aus diesem Grund wurde auf die Betrachtung von früheren Messergebnissen verzichtet. Die Daten der Jahre 1991–1999 sind in Tabelle 5 dargestellt.

Bereits 1990 lagen mehr als 50 % der Messergebnisse unterhalb der Bestimmungsgrenze des Messverfahrens. Es traten jedoch immer noch Resultate mit hohen NDELA-Konzentrationen auf (mehrfacher TRK-Wert). Die Entwicklung der Konzentrationen ist eindeutig zu erkennen bei der Betrachtung der 95-Perzentile und der Maximalwerte. Messergebnisse mit Resultaten von mehr als 10 µg/m³ sind im

BGMG seit 1992 nicht mehr aufgetreten. Die Maximalwerte lagen in den Jahren 1998 und 1999 deutlich unter dem derzeit geltenden Luftgrenzwert.

Das gleiche Bild zeigt sich, wenn man die Resultate von Analysen in wassergemischten Kühlschmierstoffen über den

Tabelle 5 Entwicklung der Analysenergebnisse für N-Nitrosodiethanolamin (Zeitraum 1991 bis 1999).

Jahr	Anzahl der Messungen ^{1,2}	Anzahl der untersuchten Betriebe	NDELA 50-Perzentil in µg/m ³	NDELA 90-Perzentil in µg/m ³	NDELA 95-Perzentil in µg/m ³	NDELA Maximalwert in µg/m ³
1991	311	116	< 0,02	0,10	0,92	22,5
1992	332	120	< 0,01	0,08	1,01	35,4 ³
1993	361	134	< 0,01	0,06	0,81	3,1
1994	270	117	< 0,01	0,04	0,22	1,9
1995	294	130	< 0,01	0,02	0,22	1,4
1996	300	84	< 0,01	0,02	0,12	2,5
1997	247	73	< 0,01	0,02	0,07	1,2
1998	214	63	< 0,02	0,04	0,14	0,3
1999	118	54	< 0,04	0,05	0,10	0,5

¹ Probenahmedauer ≥ 1 h und Expositionsdauer ≤ 6 h

² Alle Analysen wurden mit dem Standardanalysenverfahren im BGMG durchgeführt [16].

³ Im Jahr 1992 wurde im Fall einer „worst case“-Messung ein Analysenergebnis von 170 µg/m³ ermittelt, dieses wurde für die Auswertung nicht berücksichtigt.

in den Arbeitsbereichen Messungen durchführen, in denen diese Nitrosamine nachgewiesen worden waren. Dies erklärt die gegenüber den Jahren 1989 und 1990 deutlich verringerten Analysenzahlen.

gleichen Zeitraum verfolgt (vgl. **Tabelle 6**). Der Rückgang ist hier ebenfalls eindeutig zu sehen. Insbesondere die sehr hohen Nitrosaminkonzentrationen in Kühlschmierstoffemulsionen bis hin zu 600 mg/kg sind gänzlich verschwunden. Seit 1993 sind Überschreitungen der Grenzkonzentration von 5 mg/kg (vgl. § 35 GefStoffV) bei Analysen, die im BIA durchgeführt wurden, nur zweimal aufgetreten. In mehr als 70 % der untersuchten Kühlschmierstoffemulsionen war kein N-Nitrosodiethanolamin mehr nachweisbar.

4.2 Gummi verarbeitende Industrie – Gesamtbetrachtung

Auch in der Gummi verarbeitenden Industrie bestand Ende der 80er Jahre ein Nitrosaminproblem. Es wurden zum Teil sehr hohe Nitrosaminkonzentrationen ermittelt. Vulkanisationschemikalien mit sekundären Aminen als Molekülbestandteile (vgl. Bild), die während des Vulkanisationsvorganges in eine Schwefelkomponente und eine Aminkomponente zerfallen, sind hier die Hauptquelle für Nitrosamine. Die Reduzierung der Emission dieser Amine konnte nur durch die Substitution der Vulkanisationschemikalien erreicht werden. Der Ersatz dieser Chemikalien gestaltete sich jedoch deutlich schwieriger, da eine Vielzahl von verschiedenen Beschleunigersystemen verwendet wurde und anfangs keine geeigneten Ersatzstoffe zur Verfügung standen. Als Ersatzstoffe kamen Vulkanisationschemikalien infrage, aus deren Abbauprodukten nachweisbar nicht krebserregende Nitrosamine entstehen.

In der Regel wurden mehrere Nitrosamin bildende Vulkanisationschemikalien parallel nebeneinander verwendet, wobei verschiedene Kombinationen an Nitrosaminen auftreten können. In der überwiegenden Zahl der Fälle wurden dabei sowohl im Bereich der Reifenherstellung als auch bei der Fertigung technischer Gummiartikel die Nitrosamine NDMA und NMOR neben weiteren Nitrosaminen nachgewiesen.

Eine Darstellung der Entwicklung anhand der Summenresultate ist nicht möglich. Es stellte sich zwischenzeitlich heraus, dass das ThermoSorb™-Verfahren [18] für die Nitrosamine NMPA und NEPA nicht geeignet war (s. o.). Ein Verfälschung der Wertekollektive für die Jahre bis zur Entwicklung des Denuderverfahrens wäre somit die Folge. Eine Betrachtung der Summenwerte ist weiterhin nicht sinnvoll, da erst 1994 mit Erscheinen der überarbeiteten TRGS 552 festgelegt wurde, dass bei der Berechnung des Summenwertes nur

Tabelle 6 Entwicklung der Analysenresultate für N-Nitrosodiethanolamin in Kühlschmierstoffemulsionen (Zeitraum 1991 bis 1999).

Jahr	Anzahl der Messungen	NDELA 50-Perzentil ¹ in mg/m ³	NDELA 90-Perzentil ¹ in mg/m ³	NDELA Maximalwert ¹ in mg/m ³
1990	102	1	11	268
1991	150	< 1	9	600
1992	240	< 1	6	35
1993	186	< 1	5	270
1994	128	0,07	2	15
1995	123	0,06	1,4	12
1996	66	< 0,05	0,29	9,2
1997	51	< 0,05	0,37	1,5
1998	35	< 0,05	0,47	5,0
1999	50	< 0,05	0,21	1,6

¹ Alle Analysen wurden mit dem im Anhang des Standardanalysenverfahrens im BGMG beschriebenen Verfahren durchgeführt [16].

Nitrosamine zu berücksichtigen sind, deren Konzentration oberhalb der möglichen ubiquitären Belastung liegt. Da die Vorgehensweise nicht über den gesamten Zeitraum von 1989 bis 1999 identisch war, wurden nur die Resultate der Nitrosamine NDMA und NMOR zur Darstellung der Entwicklung in der Gummi verarbeitenden Industrie herangezogen. Dass dies durchaus zulässig ist, zeigt Tabelle 4, aus der hervorgeht, dass sich über den gesamten Zeitraum mehr als 80 % der vorliegenden Daten auf diese Nitrosamine beziehen. Der Überblick ist somit repräsentativ.

Die Gesamtübersicht (vgl. **Tabelle 7**) zeigt, dass die Konzentrationen in den vergangenen zehn Jahren deutlich zurückgegangen sind. In der weitaus überwiegenden Zahl der Fälle lagen die ermittelten Nitrosaminkonzentrationen deutlich unter 1 µg/m³. Auch die kontinuierlich abnehmende Zahl der durchgeführten Messungen ist ein Indiz dafür; die Messtechnischen Dienste der Berufsgenossenschaften haben offensichtlich häufigere Messungen im Rahmen der Prävention nicht mehr als notwendig angesehen.

Die wieder leicht angestiegenen Werte des Jahres 1999 sind darauf zurückzuführen, dass im Rahmen einer Schwerpunktaktion höhere Konzentrationen ermittelt wurden. Die dabei ermittelten zum Teil recht hohen Resultate führen zu einer Verschiebung der 90- bzw. 95-Perzentile. Anhand des hohen Anteils von niedrigen Resultaten kann man erkennen,

Tabelle 7 Entwicklung der Analysenresultate in der gesamten Gummiindustrie für N-Nitrosodimethylamin und N-Nitrosomorpholin (Zeitraum 1989 bis 1999).

Jahr	Anzahl der Messungen ^{1,3}	Anzahl der untersuchten Betriebe	NDMA Anzahl der Messdaten ²	NDMA 50-Perzentil in µg/m ³	NDMA 90-Perzentil in µg/m ³	NDMA 95-Perzentil in µg/m ³	NMOR Anzahl der Messdaten ²	NMOR 50-Perzentil in µg/m ³	NMOR 90-Perzentil in µg/m ³	NMOR 95-Perzentil in µg/m ³
1989	604	103	448	0,19	0,94	1,75	306	0,64	2,60	3,70
1990	541	151	411	0,15	0,71	1,15	405	0,65	6,65	10,9
1991	641	92	521	0,09	0,37	0,57	192	0,42	2,11	3,61
1992	570	111	460	0,07	0,43	1,40	363	0,17	0,86	1,19
1993	534	122	433	0,07	0,34	0,62	388	0,22	0,92	2,00
1994	294	69	215	0,08	0,37	0,54	212	0,19	0,75	1,19
1995	316	81	288	0,05	0,32	0,67	222	0,12	0,68	1,01
1996	279	80	256	0,10	0,45	0,69	207	0,14	0,78	1,15
1997	353	81	286	0,05	0,27	0,37	211	0,18	0,60	1,07
1998	199	56	159	< 0,05	0,21	0,29	124	0,17	0,61	0,73
1999	229	57	197	< 0,05	0,44	1,02	134	0,16	1,00	1,51

¹ Probenahmedauer ≥ 1 h und Expositionsdauer ≤ 6 h

² Anzahl der Einzelmessungen, bei denen NDMA bzw. NMOR nachgewiesen wurde.

³ Alle Analysen wurden mit dem Standardanalysenverfahren im BGMG durchgeführt [17].

Tabelle 8 Entwicklung der Analysenergebnisse in der Reifenindustrie (Herstellung von Neureifen und runderneuten Reifen) für N-Nitrosodimethylamin und N-Nitrosomorpholin (Zeitraum 1989 bis 1999).

Jahr	Anzahl der untersuchten Betriebe	NDMA Anzahl der Messdaten ^{1,2}	NDMA 50-Perzentil ³ in µg/m ³	NDMA 90-Perzentil ³ in µg/m ³	NDMA 95-Perzentil ³ in µg/m ³	NMOR Anzahl der Messdaten ^{1,2}	NMOR 50-Perzentil ³ in µg/m ³	NMOR 90-Perzentil ³ in µg/m ³	NMOR ⁵ 95-Perzentil ³ in µg/m ³
1989	19	57	0,15	0,36	0,36	49	0,48	1,17	1,17
1990	4	9	⁴	⁴	⁴	30	0,63	1,70	1,70
1991	14	36	0,06	0,58	0,31	60	0,37	3,39	2,73
1992	14	27	0,05	0,30	0,28	38	0,14	0,59	1,03
1993	20	39	0,05	0,09	0,14	51	0,29	1,08	1,44
1994	10	20	0,05	0,06	0,06	52	0,15	0,37	0,58
1995	18	45	0,03	0,06	0,06	40	0,05	0,25	0,34
1996	14	52	0,05	0,39	0,28	32	0,09	0,34	0,71
1997	10	45	0,07	0,34	0,28	27	⁴	⁴	1,09
1998	6	14	0,12	0,18	0,15	10	⁴	⁴	0,73
1999	4	7	⁴	⁴	0,21	15	0,08	0,17	1,50

¹ Probenahmedauer ≥ 1 h und Expositionsdauer ≤ 6 h² Anzahl der Einzelmessungen, bei denen NDMA bzw. NMOR nachgewiesen wurde.³ Alle Analysen wurden mit dem Standardanalysenverfahren im BGMB durchgeführt [17].⁴ Keine statistische Auswertung⁵ Datensätze unter Einbeziehung der Reifenlager (keine Unterscheidung zwischen Neu- und Altlagern)

dass sich der Trend der vergangenen Jahre allerdings nicht verändert hat. Diese Resultate zeigen allerdings auch, dass innerhalb der Gummiindustrie zwar zahlreiche erfolgreiche Minimierungen der Nitrosaminexposition durchgeführt wurden, aber immer noch vereinzelt hohe Konzentrationen auftreten und eine Überwachung notwendig ist.

4.2.1 Herstellung von Reifen

Bereits Anfang der 90er Jahre standen für herkömmliche Reifentypen Beschleunigersysteme zur Verfügung, die keine krebserzeugenden Nitrosamine bei der Vulkanisation bilden. Probleme bereiteten nur bestimmte Reifentypen, wie z. B. Hochgeschwindigkeitsreifen, Winterreifen oder Lkw-Reifen, deren Laufflächen besonderen Anforderungen genügen müssen.

Die in **Tabelle 8** zusammengestellten Daten können eindeutig der Herstellung und Runderneuerung von Reifen zugeordnet werden. Die Konzentrationen für NDMA und NMOR gingen bereits früh auf ein recht niedriges Maß zurück und haben sich seit 1994 nicht mehr wesentlich verändert. Bezieht man Reifenlager in die Statistik ein, so sieht die Situation etwas anders aus, da noch zahlreiche Altlager genutzt werden, in

denen höhere Konzentrationen auftreten. Deswegen wurden diese Lager von den Messtechnischen Diensten der Berufsgenossenschaften gezielt überwacht. In den beiden kursiv gedruckten Spalten der Tabelle 8 sind die Daten für die Reifenindustrie inklusive der Reifenlager aufgeführt. Insbesondere bei N-Nitrosomorpholin ist die Problematik noch nicht gelöst. Auch in den letzten Jahren traten noch relativ hohe Konzentrationen auf.

4.2.2 Herstellung technischer Gummiartikel

Die Situation bei der Herstellung technischer Gummiartikel war deutlich schwieriger als im Bereich der Reifenherstellung. Die verschiedenen technischen Gummiartikel müssen ein im Vergleich zu Reifen erheblich breiteres Anforderungsprofil bis hin zu teils höchsten mechanischen und thermischen Anforderungen erfüllen. Hersteller von technischen Gummiartikeln haben nicht selten mehrere hundert verschiedene Mischungen in ihrem Programm.

Die Entwicklung der Analysenergebnisse sieht aus diesem Grund etwas anders aus als in den anderen bisher vorgestellten Bereichen, in denen Nitrosamine vorkommen (vgl. **Tabelle 9**). Bis etwa Mitte der 90er Jahre war kein Rückgang der

Tabelle 9 Entwicklung der Analysenergebnisse für N-Nitrosodimethylamin und N-Nitrosomorpholin bei der Herstellung technischer Gummiartikel (Zeitraum 1989 und 1999).

Jahr	Anzahl der untersuchten Betriebe	NDMA Anzahl der Messdaten ^{1,2}	NDMA 50-Perzentil ³ in µg/m ³	NDMA 90-Perzentil ³ in µg/m ³	NDMA 95-Perzentil ³ in µg/m ³	NMOR Anzahl der Messdaten ^{1,2}	NMOR 50-Perzentil ³ in µg/m ³	NMOR 90-Perzentil ³ in µg/m ³	NMOR 95-Perzentil ³ in µg/m ³
1989	18	95	0,10	0,63	0,86	78	0,34	1,32	2,00
1990	20	92	0,13	0,43	0,60	62	0,21	0,80	1,00
1991	20	308	0,09	0,24	0,48	35	0,46	1,26	1,65
1992	41	287	0,07	0,27	1,00	206	0,15	0,67	1,07
1993	36	165	0,07	0,48	1,71	117	0,09	0,73	0,96
1994	26	119	0,11	0,40	0,57	93	0,23	1,01	1,39
1995	32	146	0,07	0,33	0,42	103	0,14	0,69	1,13
1996	14	68	0,12	0,42	0,58	56	0,16	0,77	1,08
1997	29	136	0,05	0,27	0,43	96	0,19	0,45	0,58
1998	17	61	0,06	0,18	0,28	49	0,20	0,52	0,62
1999	9	33	0,05	0,18	0,22	34	0,14	0,52	0,72

¹ Probenahmedauer ≥ 1 h und Expositionsdauer ≤ 6 h² Anzahl der Einzelmessungen, bei denen NDMA bzw. NMOR nachgewiesen wurde.³ Alle Analysen wurden mit dem Standardanalysenverfahren im BGMB durchgeführt [17].

Resultate zu bemerken. Erst seit 1995 ist ein Rückgang sowohl bei der Konzentration von NDMA als auch von NMOR festzustellen. Das Gesamtniveau ist aber immer noch etwas höher als bei der Reifenherstellung.

5 Fazit

Die Nitrosaminproblematik, ein besonders intensiv diskutiertes Thema der späten 80er Jahre, hat in den vergangenen Jahren eindeutig an Brisanz verloren. Dies belegen die im BGMG gesammelten Zahlen. Die Zahl der betroffenen Arbeitsplätze ist zurückgegangen und bei den verbliebenen Arbeitsplätzen hat sich die Höhe der Nitrosaminbelastung verringert. Grund dafür sind nicht zuletzt die enormen Anstrengungen aller Beteiligten. In Zusammenarbeit von Wissenschaft, Industrie und Aufsichtsbehörden konnten in den Bereichen, in denen besonders häufig Nitrosamine, auch in hohen Konzentrationen nachgewiesen wurden, wesentliche Fortschritte erzielt werden. In der Regel wurden die Nitrosamin bildenden Stoffe ersetzt. In Bereichen der Gummiindustrie, in denen auch schwer zu beseitigende Altlasten eine Rolle spielen, wurden Sanierungskonzepte erarbeitet.

Demgegenüber sind in den vergangenen Jahren einige Nitrosaminexpositionen aufgetreten, denen bisher wenig Beachtung geschenkt wurde.

Im Bereich der galvanischen Industrie werden die zu beschichtenden Teile auf Gestelle aufgehängt. Diese Gestelle müssen von Zeit zu Zeit von anhaftenden Metallen befreit werden, dazu verwendet man so genannte Entmetallisierungsbäder. Diese Bäder können sekundäre Amine enthalten. In Bädern auf Diethylaminbasis und Diethanolaminbasis konnten größere Mengen Nitrosamine nachgewiesen werden [19], die zulässigen Grenzkonzentrationen wurden dabei mit bis zu 26 mg/kg für NDEA und 21 mg/kg für NDELA zum Teil deutlich überschritten.

Die beteiligte Berufsgenossenschaft hat daraufhin eine Empfehlung mit der Zielsetzung erarbeitet, diese Bäder auf der Basis von sekundären Aminen zu ersetzen.

Beim Einsatz wassergemischter Kühlschmierstoffe werden häufig Biozide verwendet, um den bakteriellen Befall der Kühlschmierstoffe zu kontrollieren. Ein häufig verwendetes Biozid ist dabei das Bismorpholinomethan (BMM) (vgl. Bild). Bismorpholinomethan setzt langsam Formaldehyd frei und wirkt somit keimtötend. Bei dieser Reaktion entsteht als Nebenprodukt Morpholin, das mit nitrosierenden Stoffen zum N-Nitrosomorpholin weiterreagieren kann.

Das BIA hat gemeinsam mit den Berufsgenossenschaften sowie den Herstellern von BMM und Kühlschmierstoffen untersucht, ob bei der Verwendung von Bismorpholinomethan NMOR auftreten kann. In sämtlichen untersuchten Kühlschmierstoffemulsionen und Kühlschmierstofflösungen konnte NMOR nachgewiesen werden. Mit einer Ausnahme lag die Konzentration dabei unter der Grenzkonzentration von 1 mg/kg. Demgegenüber wurde in der Luft in den Arbeitsbereichen der Luftgrenzwert bei sieben von elf Messungen überschritten.

Der Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) hat daraufhin beschlossen, dass Bismorpholinomethan nur noch unter Einhaltung besonderer Randbedingungen eingesetzt werden darf [20].

Insgesamt bleibt festzustellen, dass sich das Nitrosaminproblem in den 90er Jahren deutlich abgeschwächt hat. Es ist sicherlich absehbar, dass sich die Zahl der belasteten Bereiche weiter vermindern wird. Es kann aber nicht davon ausgegangen werden, dass das Nitrosaminproblem bereits gänzlich gelöst ist, wie der Trend bei den technischen Gummiartikeln gezeigt hat. Die zwei am Ende des Beitrages erwähnten Beispiele zeigen, dass generell beim Einsatz von sekundären Aminen oder Stoffen, die diese freisetzen können, ein besonderes Augenmerk auf die mögliche Bildung von krebserzeugenden Nitrosaminen geworfen werden muss.

Literatur

- [1] N-Nitroso Compounds: Occurrence, Biological Effects and Relevance to Human Cancer. Hrsg.: International Agency for Research on Cancer, IARC Scientific Publication No. 57. Lyon 1984.
- [2] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Nitrosamine (TRGS 552). Ausgabe September 1988. B ArbBl. (1988) Nr. 9, S. 61–65.
- [3] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Technische Richtkonzentrationen (TRK) für gefährliche Stoffe (TRGS 102). Ausgabe Juni 1992. B ArbBl. (1992) Nr. 6, S. 44–48.
- [4] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Nitrosamine (TRGS 552) – Neufassung. Ausgabe März 1996. B ArbBl. (1996) Nr. 3, S. 65–69.
- [5] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Verwendungsbeschränkungen für wassermischbare bzw. wassergemischte Kühlschmierstoffe, bei deren Einsatz Nitrosamine entstehen können (TRGS 611). Köln: Carl Heymanns (März 1993), überarbeitete Fassung vom April 1997. B ArbBl. 4 (1997), S. 53–56.
- [6] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Nitrosamine (TRGS 552) – Neufassung, Anlage 1 und Anlage 2. Ausgabe März 1996. B ArbBl. (1996) Nr. 3, S. 65–69; ergänzt B ArbBl. (1997) Nr. 11, S. 34–38.
- [7] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz – MAK- und TRK-Werte (TRGS 900). Ausgabe Juni 1994. B ArbBl. (1994) Nr. 6, S. 34–53.
- [8] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz – MAK- und TRK-Werte (TRGS 900). Ausgabe Oktober 1996. B ArbBl. (1994) Nr. 10, S. 106–128, ergänzt: B ArbBl. Nr. 11, S. 39–40.
- [9] Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV), Fassung vom 26. Oktober 1993, Anhang IV, lfd. Nr. 19. BGBl. I, S. 1782.
- [10] Maurer, W.; Nünnerich, P.; Hohaus, E.; York, H.; Schleser, B.; Breuer, D.: Entwicklung und Anwendung eines Bestimmungsverfahrens für Mono-, Di- und Triethanolamin in Kühlschmierstoffen in Ausführung der TRGS 611. Staub – Reinhalt. Luft 54 (1994) Nr. 6, S. 239–245.
- [11] Kaup, U.; Heyer, G.; Schwalb, J.; Schleser, B.; Breuer, D.: Diethanolamin in Kühlschmierstoffen, Ergebnisse eines Sondermaßprogrammes aus dem Jahre 1996. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 57 (1997) S. 417–421.
- [12] Lüpfer, S.: Nitrosamine in der Kautschukindustrie. Kautschuk + Gummi Kunststoffe 42 (1989) S. 16–21.
- [13] Zur Problematik der Konzentrationsbestimmung von N-Nitrosomethylphenylamin und N-Nitrosoethylphenylamin in Luft (II). Staub – Reinhalt. Luft 51 (1991) Nr. 5, S. 186.
- [14] N-Nitrosomethylphenylamin (Kennzahl 8220) und N-Nitrosoethylphenylamin (Kennzahl 8210). In: BIA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Hrsg.: Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit – BIA, Sankt Augustin. Bielefeld: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg.
- [15] Stamm, R.: Die BIA-Dokumentation von Messdaten zur Gefahrstoff-Exposition am Arbeitsplatz. Staub – Reinhalt. der Luft 55 (1995) Nr. 5, S. 193–194.
- [16] Breuer, D.; Böckler-Klusemann, M.; Klein, G.; Michels, P.; Thamm, H.: N-Nitrosodiethanolamin in wassergemischten Kühlschmierstoffen. Verbesserung des Probenahmeverfahrens zur Bestimmung der Luftkonzentration. Staub – Reinhalt. Luft 51 (1991) Nr. 3, S. 121–124.
- [17] Analyse von wassergemischten Kühlschmierstoffen (Kennzahl 7748) und N-Nitrosodiethanolamin (Kennzahl 8183). In: BIA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Hrsg.: Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit – BIA, Sankt Augustin. Bielefeld: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg.
- [18] N-Nitrosodimethylamin (Kennzahl 8190) und N-Nitrosomorpholin (Kennzahl 8196). In: BIA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Hrsg.: Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit – BIA, Sankt Augustin. Bielefeld: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg.
- [19] Boveleth, W.; Breuer, D.: Nitrosamine in Entmetallisierungsbädern galvanischer Betriebe. Sicherheitstechnisches Informations- und Arbeitsblatt 120 231. In: BIA-Handbuch Sicherheit und Gesundheitsschutz am Arbeitsplatz, 36. Lfg. XII/99. Hrsg.: Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit – BIA, Sankt Augustin. Bielefeld: Erich Schmidt 1985 – Losebl.-Ausg.
- [20] Technische Regel für Gefahrstoffe: Verwendungsbeschränkungen für wassermischbare bzw. wassergemischte Kühlschmierstoffe, bei deren Einsatz Nitrosamine entstehen können (TRGS 611). Köln: Carl Heymanns (März 1993), überarbeitete Fassung vom April 1997; B ArbBl. 4 (1997), S. 53–56, geändert und ergänzt B ArbBl. 9 (2000), S. 55.