

Analysen historischer Vegan-Farbstoffe im Hinblick auf krebserzeugende Azofarbstoffe

L. Neumeister, M. Bernards, Y. Giesen, R. Ngazi, S. Werner

ZUSAMMENFASSUNG Die Berufskrankheit (BK) 1301 „Schleimhautveränderungen, Krebs oder andere Neubildungen der Harnwege durch aromatische Amine“ umfasst auch Erkrankungen durch Exposition gegenüber krebserzeugenden Azofarbstoffen. Bei den in der Vergangenheit verwendeten Vegan-Farbstoffen, die im BK-Feststellungsverfahren ermittelt wurden, ist häufig nicht klar, ob es sich um Azofarbstoffe handelt, die krebserzeugende aromatische Amine freisetzen können. Daher wurden 19 historische Vegan-Farbstoffe aus einer Farbstoffsammlung der Technischen Universität Dresden mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie nach reduktiver Spaltung der Azobindung auf freisetzbare krebserzeugende aromatische Amine analysiert.

Analyses of historical „vegan dyes“ for carcinogenic azo dyes

ABSTRACT Occupational disease 1301 „Mucosal changes, cancer or other neoplasms of the urinary tract caused by aromatic amines“ also includes diseases caused by exposure to carcinogenic azo dyes. It is often unclear if vegan dyes used in the past that have been identified in the BK determination process, are azo dyes that can release carcinogenic aromatic amines. Therefore, 19 historical vegan dyes from a dye collection of the Technical University of Dresden were analyzed for releasable carcinogenic aromatic amines by gas chromatography/mass spectrometry after reductive cleavage of the azo bond.

1 Hintergrund und Ziel der Untersuchungen

„Schleimhautveränderungen, Krebs oder andere Neubildungen der Harnwege durch aromatische Amine“ (BK 1301, BK: Berufskrankheit) liegen an fünfter Stelle der beruflich verursachten Krebserkrankungen. Aufgrund der Latenzzeit von oft mehr als 40 Jahren bei Blasenkrebserkrankungen und des Strukturwandels in der Textilindustrie – besonders in den neuen Bundesländern – ist es bei angezeigten BK-Fällen häufig nicht mehr möglich, die vor Ort im Betrieb seinerzeit verwendeten Farbstoffe zu ermitteln. Es ist in diesen Fällen häufig erforderlich, die durch Befragung von Erkrankten und Zeugen ermittelten Produktbezeichnungen der Farbstoffe anhand vorhandener Literatur [1 bis 12] zu überprüfen und zu ermitteln, ob es sich um krebserzeugende Azofarbstoffe handelt. Die ermittelten Handelsnamen der Farbstoffe lassen jedoch in der Regel keinen direkten Schluss darauf zu.

1.1 Proben aus historischer Farbstoffsammlung der ehemaligen Deutschen Demokratischen Republik (DDR)

Durch einen Zufall erhielt die Berufsgenossenschaft Energie Textil Elektro Medienerzeugnisse (BG ETEM) die Information, dass es an der Technischen Universität Dresden in der Fakultät Chemie und Lebensmittelchemie eine Sammlung historischer Farbstoffe der ehemaligen DDR gibt. Diese wird seit 2003 vom emeritierten Professor für Organische Chemie, Prof. Dr. Horst Hartmann, unter Mitarbeit von Reinhard Buchholz ehrenamtlich betreut. Diese Farbstoffsammlung ist eine der ältesten und umfangreichsten ihrer Art (tu-dresden.de/mn/chemie/die-fakultaet/farbstoffsammlung). In ihrem Bestand befinden sich unter anderem mehr als 8000 Handelsmuster synthetischer Farbstoffe (Teer- oder Anilinfarben) in Originalflaschen und -dosen von ca. 80 Herstellern und mehr als 800 Musterbücher und -karten.

Von dort hat die BG ETEM auch den Hinweis erhalten, dass ab 1963 und bis in die 1970er-Jahre in der ehemaligen DDR in

der Fachzeitschrift „Wolfener Winke“ Richtrezepturen der DDR-Tendenzfarben veröffentlicht wurden. Die „Wolfener Winke“ wurde zunächst von der Coloristischen Abteilung der „VEB Farbenfabrik Wolfen“ und später nach der Umfirmierung vom „VEB Chemiekombinat Bitterfeld“ herausgegeben. Sie wendete sich an Textilfärbereien und -veredelungsbetriebe. Zur Färbung von Wolle und Wollmischgeweben basieren die Richtrezepturen auf dem Farbstoffsortiment sogenannter Vegan-Farbstoffe. Dabei handelt es sich um substantive Farbstoffe auf Basis von Benzidin, die – zumindest sofern sie aus der Produktion der Farbenfabrik Wolfen stammten – unter diesem Namen in den Handel kamen. Das Sortiment der Vegan-Farbstoffe kam in Textilfärbereien der ehemaligen DDR häufig zum Einsatz, sodass von einer weiten Verbreitung dieser Farbstoffe auszugehen ist. In der vorhandenen Literatur [1 bis 12] finden sich bisher keine Hinweise, ob das Farbstoffsoriment der Vegan-Farbstoffe Azofarbstoffe enthält, die krebserzeugende aromatische Amine freisetzen könnten.

Aus der historischen Farbstoffsammlung hat die BG ETEM 19 Proben dieser Vegan-Farbstoffe, die seinerzeit zur Färbung der DDR-Tendenzfarben verwendet wurden, erhalten. Im Rahmen der im folgenden dargestellten Untersuchungen wurde überprüft, welche der damaligen Vegan-Farbstoffe krebserzeugende Azofarbstoffe enthielten, um eine mögliche Exposition gegenüber krebserzeugenden Farbstoffen im Berufskrankheiten-Feststellungsverfahren zur BK 1301 valide bewerten zu können.

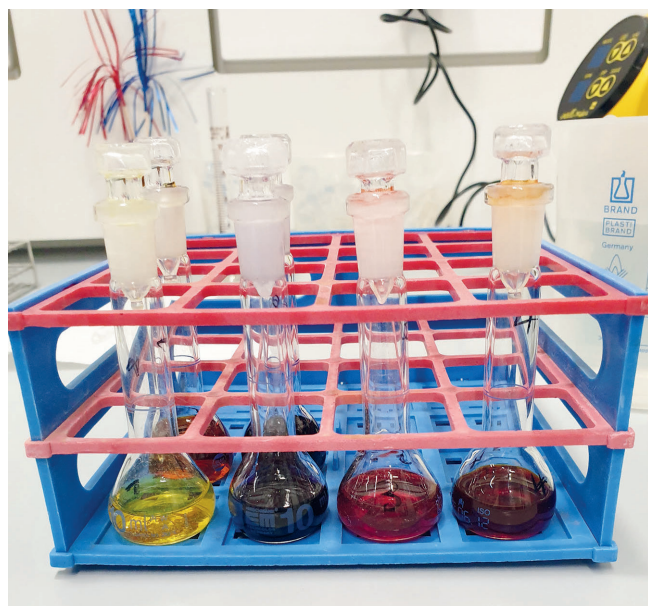
2 Untersuchte Farbstoffe

Die in **Tabelle 1** aufgeführten Vegan-Farbstoffe hat die BG ETEM dem Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) zur Verfügung gestellt.

Eine Literaturrecherche nach den Bezeichnungen der in der Tabelle genannten Farbpulver lieferte keine weiteren Informationen oder Angaben zu chemischen Strukturen. Dies hätte zu einer Vorhersage über mögliche freisetzbare aromatische Amine und

Tabelle 1 Untersuchte Vegan-Farbstoffe.

Nr.	Bezeichnung	Nr.	Bezeichnung	Nr.	Bezeichnung
1	Veganechtgelb 5G	8	Veganechtbraun RT	15	Veganschwarz RW extra konz.
2	Veganechtmarineblau GT 133 %	9	Veganechtblau FR	16	Veganbraun GA
3	Veganechtscharlach G	10	Veganechtbrillantgrün 5G 133 %	17	Veganreinblau WA konz.
4	Veganechtorange GLM	11	Veganechtgrau B	18	Vegangelb GAW extra konz.
5	Veganechtgelb 2 RLM 200 %	12	Veganechtgrün GLM	19	Veganrot BW
6	Veganechtschwarz B 133 %	13	Veganechtbrillantblau G		
7	Veganechtrot B	14	Veganechtbordeaux BLM 133 %		

**Bild 1** Farbpulver 1 bis 4 gelöst in Wasser. Foto: Autoren

unter Umständen auch zu einem Abgleich mit dem qualitativen Analyseergebnis beitragen können. Bis auf den Hinweis, dass die Vegan-Farbstoffe der Farbenfabrik Wolfen auf Basis von Benzidin hergestellt wurden, gab es keine weiteren Anhaltspunkte zu den Strukturen der Farbstoffe. Daher wurden alle Farbpulver auf die im Folgenden angegebenen aromatischen Amine untersucht:

- 2-Methoxyanilin
- 2-Naphthylamin
- 2,4,5-Trimethylanilin
- 3-Chlor-o-toluidin
- 3,3'-Dichlorbenzidin
- 3,3'-Dimethylbenzidin
- 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan
- 3,3'-Dimethoxybenzidin
- 4-Aminodiphenyl
- 4-Chloranilin
- 4-Chlor-o-toluidin
- 4,4'-Diaminodiphenylether
- 4,4'-Diaminodiphenylmethan
- 4,4'-Methylen-bis-(2-chloranilin)
- 4,4'-Thiodianilin
- Anilin
- Benzidin

- o-Toluidin
- p-Kresidin

Alle Farbpulver zeigten eine sehr gute Wasserlöslichkeit und ergaben nach Zugabe von Wasser intensiv gefärbte Lösungen (**Bild 1**).

3 Angewendete Aufarbeitungsmethoden

Die Proben wurden auf zwei unterschiedliche Weisen aufgearbeitet, zum einen in Anlehnung an die Norm DIN EN 14362-1 [13] und zum anderen durch reduktive Spaltung mit Zinn(II)chlorid/ Salzsäure (SnCl_2/HCl). Beide Methoden basieren auf der reduktiven Spaltung der möglicherweise enthaltenen Azobindung. Die auf diese Weise freigesetzten aromatischen Amine wurden mit Heptafluorbuttersäureanhydrid (HFBA) derivatisiert, gaschromatographisch getrennt und mittels massenselektiver Detektion qualitativ und quantitativ bestimmt. Die Identifizierung erfolgte über die Massenspektren und zusätzlich über die Retentionszeiten. Die Quantifizierung erfolgte über die charakteristischen Massen unter Verwendung von internen Standards. Die Bestimmungsgrenzen lagen für alle aromatischen Amine bei 125 mg/kg.

3.1 Aufarbeitung nach DIN EN 14362-1

Das zur Aufarbeitung der Farbpulver eingesetzte Verfahren stellt eine geringe Modifizierung des in der oben genannten Norm beschriebenen Verfahrens dar.

Verfahrensbeschreibung

Etwa 10 mg des jeweiligen Farbstoffpulvers wurden eingewogen und mit 10 ml Wasser in einem Messkolben gelöst. Von diesen 10 ml wurden dreimal je 1 ml für die weitere Aufarbeitung entnommen und jeweils in ein geschlossenes Behältnis überführt. Zu jeder Lösung gab man 14 ml einer auf 70 °C erwärmten Citratpufferlösung (pH 6). Das Reaktionsgefäß wurde für 30 min bei 70 °C temperiert. Danach wurden 3 ml frisch angesetzte Natriumdithionitlösung (200 mg/ml) zugegeben und kräftig geschüttelt. Nach weiteren 30 min Reaktionszeit bei 70 °C wurden die Reaktionslösungen im Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 200 µl 10 %-iger NaOH-Lösung alkalisch gestellt.

Unter Verwendung einer Kieselgur-Säule (Extrelut) wurden die Amine dieser Reaktionslösung durch Flüssig-Flüssig-Extraktion in eine tert-Butylmethylether-Phase (MTBE) überführt. Dafür gab man die Lösung auf die Säule und spülte nach einer Einwirkzeit von 15 min zunächst zweimal mit je 10 ml MTBE, mit dem das Reaktionsgefäß ausgespült wurde, nach. Zum Abschluss er-

folgte die Eluierung der Kieselgur-Säule mit 60 ml MTBE. Das Gesamteluat wurde in einem 120-ml-Büchi-Syncore-Glas aufgefangen und anschließend mit 1 ml Toluol versetzt. Bei ca. 300 hPa und 50 °C wurde das Eluat mithilfe einer BüchiSyncore Analyst-Apparatur auf etwa 1 ml eingengt.

Die eingengte Lösung wurde mit Toluol in einen 2,5 ml-Messkolben überführt. Nach der Zugabe des internen Standards (10 µl einer Naphthalin-d8 Anthracen-d10- und 2-Aminofluoren-Lösung) wurde der Kolben bis zur Messmarke mit Toluol aufgefüllt. Anschließend erfolgte die Derivatisierung mit HFBA. Dafür wurde 1 ml der Probelösung entnommen und mit 50 µl HFBA versetzt. Nach 10 min wurde die Lösung zweimal mit einem pH8-Puffer zur Entfernung des überschüssigen HFBA ausgeschüttelt und die obere Toluolphase abgenommen. Mit dieser Toluollösung erfolgte die gaschromatographisch-massenspektrometrische Bestimmung unter den in **Tabelle 2** angegebenen Bedingungen.

Tabelle 2 Arbeitsbedingungen Kapillargaschromatographie/massenselektive Detektion (GC/MS).

Trennsäule	DB 5 MS UI Länge 30 m, Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm
Injektorsystem	PTV-Injektor, 90 bis 350 °C (12 °C/s) 5 min, 2 min splitlos
Trägergas	Helium, constant flow, 1,2 ml/min
Temperaturprogramm	80 °C (3 min) bis 250 °C (8 °C/min), 250 °C (12 min), Clean Phase (10 min, 300 °C)
Injektionsvolumen	1 µl, splitlos
Massenspektrometer	Thermo-Finnigan DSQ-Quadropol, Direktkopplung, Elektronenstoßionisierung
Quellentemperatur	250 °C
Scanbereich	100 bis 700 amu Fullscan, Scanrate: 1 500 amu/s

Tabelle 3 Ermittelte Konzentrationen der aromatischen Amine nach DIN EN 14362-1.

Vegan-Farbstoff		Aminkonzentration in g/kg						
Nr.	Bezeichnung	4-Amino-diphenyl	Benzidin	2-Methoxy-anilin	3,3-Dimethoxy-benzidin	3,3-Dimethyl-benzidin	p-Kresidin	Anilin
1	Veganechtgelb 5G	-	-	0,38	-	-	-	-
2	Veganechtmarinblau GT 133 %	2,00	28,5	-	-	-	-	0,29
3	Veganechtscharlach G	0,23	5,10	-	-	0,64	-	11,6
4	Veganechtorange GLM	-	-	-	-	-	-	-
5	Veganechtgelb 2 RLM 200 %	-	-	-	-	-	0,19	-
6	Veganechtschwarz B 133 %	-	0,50	-	-	-	-	0,32
7	Veganechtrot B	-	0,14	-	-	-	-	0,32
8	Veganechtbraun RT	1,50	40,9	-	-	-	-	-
9	Veganechtblau FR	-	-	-	-	-	-	0,15
10	Veganechtbrillantgrün 5G 133 %	-	-	-	-	-	-	-
11	Veganechtgrau B	-	-	-	-	-	-	0,28
12	Veganechtgrün GLM	-	0,26	-	0,20	-	-	-
13	Veganechtbrillantblau G	-	-	-	0,16	-	-	-
14	Veganechtbordo BLM 133 %	-	-	-	-	-	0,35	-
15	Veganschwarz RW extra konz.	0,54	16,2	-	-	-	2,20	13,6
16	Veganbraun GA	2,20	34,3	-	-	-	-	0,30
17	Veganreinblau WA konz.	-	0,77	-	35,6	-	-	-
18	Vegangelb GAW extra konz.	-	-	-	-	-	-	-
19	Veganrot BW	2,10	16,9	-	-	-	-	-

Tabelle 4 Ermittelte Konzentrationen der aromatischen Amine nach reduktiver Azospaltung mit Zinn(II)chlorid/Salzsäure.

Veganfarbstoff	Nr.	Bezeichnung	Aminkonzentration in g/kg						
			4-Aminodiphenyl	Benzidin	2-Methoxyanilin	3,3-Dimethoxybenzidin	3,3-Dimethylbenzidin	p-Kresidin	Anilin
	1	Veganechtgelb 5G	-	-	3,10	-	-	-	-
	2	Veganechtmarinblau GT 133 %	2,00	7,70	-	-	-	-	-
	3	Veganechtscharlach G	0,21	4,70	-	-	0,54	-	12,8
	4	Veganechtorange GLM	-	-	-	-	-	-	-
	5	Veganechtgelb 2 RLM 200 %	-	-	-	-	-	0,18	0,36
	6	Veganechtschwarz B 133 %	-	1,00	-	-	-	-	1,08
	7	Veganechtröt B	0,13	0,42	-	-	-	-	1,10
	8	Veganechtbraun RT	0,98	2,00	-	-	-	-	0,17
	9	Veganechtblau FR	-	-	-	-	-	-	8,40
	10	Veganechtbrillantgrün 5G 133 %	-	-	0,85	-	-	-	1,10
	11	Veganechtgrau B	-	0,15	-	-	-	-	0,60
	12	Veganechtgrün GLM	-	0,30	-	0,14	-	-	-
	13	Veganechtbrillantblau G	-	-	-	0,23	-	-	-
	14	Veganechtbordo BLM 133 %	-	-	-	-	-	0,47	-
	15	Veganschwarz RW extra konz.	0,36	3,80	-	-	-	2,60	15,6
	16	Veganbraun GA	2,20	1,70	-	-	-	-	0,35
	17	Veganreinblau WA konz.	0,14	0,78	-	55,3	-	-	-
	18	Vegangelb GAW extra konz.	-	-	-	-	-	-	-
	19	Veganrot BW	1,70	2,60	-	-	-	-	-

3.2 Aufarbeitung durch reduktive Spaltung mit Zinn(II)chlorid/Salzsäure

Bei dieser Aufarbeitungsmethode wurde ebenfalls etwa 10 mg Farbstoffpulver eingewogen und in 10 ml Wasser gelöst. Es wurden dreimal 1 ml für die Aufarbeitung entnommen und in ein 15-ml-Falcongefäß überführt. Danach wurde 1 ml der SnCl₂/HCl-Reaktionslösung (250 mg SnCl₂ in 1 ml konz. HCl) zugegeben und 20 min unter Schütteln bei 50 °C temperiert. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit 5 ml 20 %-iger NaOH-Lösung alkalisch gestellt. Anschließend wurden 2,5 ml Toluol und 10 µl interne Standardlösung (Naphthalin-d8, Anthracen-d10- und 2-Aminofluoren) zugegeben und für 20 min geschüttelt. Nach Zentrifugation (5 min, 4000 rpm) wurde die obere Toluolphase abgenommen und mit wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet. Die anschließende Derivatisierung mit HFBA und die gaschromatographisch-massenspektrometrische Bestimmung erfolgte wie oben beschrieben.

4 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Analysen sind in **Tabellen 3** und **4** dargestellt. Bei der Erstellung der Tabellen wurden die aromatischen Amine entsprechend ihrer EU-GHS-Einstufung hinsichtlich ihrer Kanzerogenität (von K1A, über K1B nach K2) sortiert. Auf die beiden Amine 4-Aminodiphenyl und Benzidin wird explizit im Merkblatt zur BK Nr. 1301 verwiesen, da sie beim Menschen Krebs oder andere Neubildungen der Harnwege hervorrufen können [14]. Die aromatischen Amine, die in keinem der oben genannten Farbstoffpulver identifiziert wurden, sind in den unten stehenden Tabellen nicht aufgeführt. Deren Konzentration lag unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die experimentell ermittelte Bestimmungsgrenze lag für alle aromatischen Amine bei 0,125 g/kg.

Die Ergebnisse für 4-Aminodiphenyl, 3,3-Dimethylbenzidin und p-Kresidin beider Aufbereitungsverfahren zeigen eine gute Übereinstimmung. Tendenziell sind die Werte bei dem Verfahren nach DIN EN 14362-1 etwas niedriger. Auch die Ergebnisse für die beiden aromatischen Amine 2-Methoxyanilin und 3,3-Dime-



Bild 2 Aufarbeitung nach DIN EN 14362-1: Farbstoffe Nr. 7 (l) und Nr. 8 (r) in Citratpufferlösung pH6. Foto: Autoren

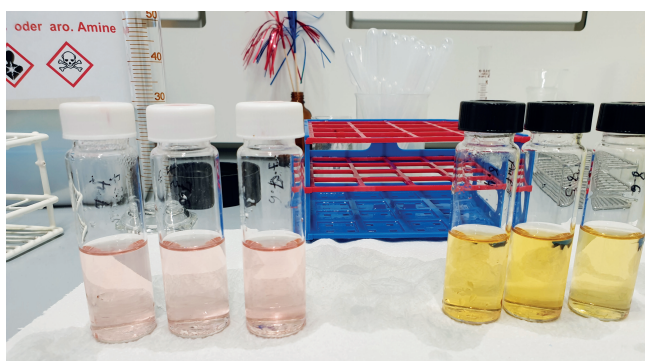


Bild 3 Farbstoffe Nr. 7 (l) und Nr. 8 (r) in Citratpufferlösung nach reduktiver Spaltung mit Dithionit. Foto: Autoren

thoxybenzidin liegen mit diesem Verfahren niedriger. Dies entspricht grundsätzlich den Erwartungen. Bei der Aufarbeitung mit SnCl_2/HCl konnte eine stärkere Entfärbung der Lösungen beobachtet werden (**Bilder 2 bis 5**). Die Entfärbung ist ein Maß für den Grad der Azospaltung und damit für die Konzentration an freigesetzten aromatischen Aminen.

Auffällig ist, dass trotz der deutlich stärkeren Entfärbung bei der Aufarbeitung mit SnCl_2/HCl die Aufarbeitung in Anlehnung an die DIN-Norm für Benzidin im Allgemeinen höhere Werte liefert.

Lediglich bei den Farbstoffpulvern Nummer 4 und 18 konnten mit keiner der angewendeten Aufarbeitungsmethoden aromatische Amine oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Bei zehn bzw. elf (je nach Aufarbeitungsmethode) der untersuchten 19 Farbstoffpulver wurde Benzidin, das als Basis der Vegan-Farbstoffe gilt, oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen. Die höchste Konzentration lag dabei für Veganechtbraun RT bei 40 g/kg.

Augenscheinlich ist, dass 4-Aminodiphenyl mit Benzidin vergesellschaftet auftritt. Forschungsarbeiten von Farbstoffherstellern ergaben, dass 4-Aminodiphenyl durch Umlagerungsreaktionen in geringen Mengen (bis etwa 0,1 %) aus Azofarbstoffen entstehen kann, zu deren Synthese Anilin als eine der Diazokomponenten eingesetzt wird. Die vorliegenden Analyseergebnisse passen zu dieser Einschätzung, allerdings sind die Konzentrationen in den meisten Fällen zu hoch, als dass dies der alleinige Ursprung sein könnte.

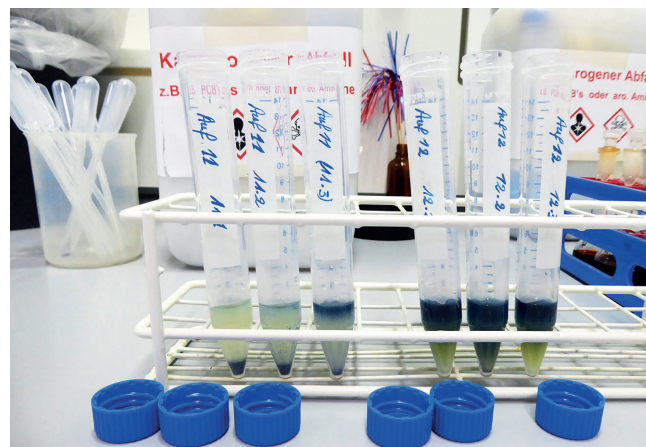


Bild 4 Aufarbeitung mit SnCl_2/HCl : Farbstoffe Nr. 11 (l) und 12 (r) in SnCl_2/HCl -Lösung. Foto: Autoren

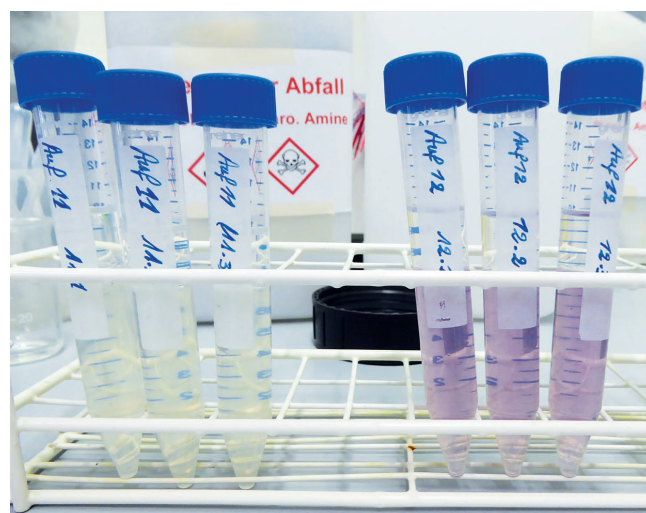


Bild 5 Farbstoffe Nr. 11 (l) und 12 (r) in SnCl_2/HCl -Reaktionslösung, kurz geschüttelt, dazu NaOH und Toluol und geschüttelt. Foto: Autoren

Ebenfalls auffällig ist das Ergebnis für 3,3-Dimethoxybenzidin bei der Farbstoffprobe Nummer 17 (Veganreinblau WA konz). Bei beiden Aufarbeitungsmethoden sind die Werte mit 55 g/kg (SnCl_2/HCl) bzw. 36 g/kg (nach DIN EN 14362-1) sehr hoch. Vorausgehende Versuche mittels direkter Pyrolyse des Farbstoffes haben ergeben, dass – im Gegensatz zu allen anderen Proben – 3,3-Dimethoxybenzidin in dieser Probe nachgewiesen werden konnte. Das spricht dafür, dass 3,3-Dimethoxybenzidin als Verunreinigung des Farbstoffes vorliegt, die eventuell durch den Herstellungsprozess bedingt ist.

In DIN EN 14362-1 wird empfohlen, bei Analysergebnissen pro Amin von > 30 mg/kg davon auszugehen, „dass der untersuchte Artikel unter Verwendung von Azofarbstoff(en) hergestellt oder behandelt wurde, die ein oder mehrere der gelisteten Amin(e) durch Spaltung ihrer Azo-Gruppe(n) freisetzen können“. Dies ist, unter Berücksichtigung der K1-Amine, bei 14 Farbstoffproben der Fall. Demnach sind diese Farbstoffe als krebserzeugend anzusehen. Da die Bestimmungsgrenze je Amin mit 125 mg/kg jedoch deutlich oberhalb der in der Norm angegebenen 30 mg/kg liegt, kann das bei den verbleibenden fünf Proben nicht sicher ausgeschlossen werden. Eine Auswertung der Rohdaten des massenselektiven Detektors im SIM-Modus ergab, dass bei den Farbstoffproben

4, 9, 13, 14 und 18 Benzidin identifiziert werden konnte. Allerdings liegen diese Werte für Veganechtorange GLM (Nr. 4) und Vegangelb GAW extra konz. (Nr. 18) bei einer groben Abschätzung unter den anzusetzenden 30 mg/kg. Bei allen weiteren aufgeführten Proben lagen die Konzentrationen im Bereich von ca. 100 mg/kg. Nur in drei Proben konnte Benzidin nicht nachgewiesen werden (Probe 1, 5 und 10). Die Proben 1 und 10 sind gleichzeitig die einzigen Proben, in denen 2-Methoxyanilin (K1B) bestimmt werden konnte. Eventuell handelt es sich bei diesen beiden Proben um einen anderen Farbstoff-Typ, der nicht auf Benzidin-Basis beruht.

5 Zusammenfassung

In BK-Feststellungsverfahren stellt sich häufig die Frage, ob bei der Exposition gegenüber Farbstoffen in der Vergangenheit die Möglichkeit einer Belastung durch krebserzeugende aromatische Amine, die aus Azofarbstoffen entstehen können, gegeben war. Die Problematik besteht darin, dass sich betroffene Versicherte zwar meist an die Namen verwendeter Farbstoffe erinnern können, es sich dabei aber häufig um Handelsnamen handelt, bei denen keine Rückschlüsse auf die chemische Struktur und somit auch nicht auf mögliche freisetzbare krebserzeugende aromatische Amine gezogen werden können.

Daher hat das IFA die von der BG ETEM zur Verfügung gestellten 19 Vegan-Farbstoffe untersucht. Die Proben stammen aus der Farbstoffsammlung der TU Dresden und fanden in der DDR Anwendung in den Rezepturen der sogenannten Tendenzfarben. Ziel der Untersuchung war es, Farbstoffe mit unbekannter Struktur auf die Freisetzung krebserzeugender aromatischer Amine zu prüfen. Bei den Vegan-Farbstoffen ist bisher lediglich bekannt, dass sie auf Basis von Benzidin hergestellt wurden.

Diese Information konnte bestätigt werden. In 11 der 19 untersuchten Proben konnte Benzidin oberhalb von 0,125 g/kg nachgewiesen werden. In weiteren fünf Proben konnte Benzidin zwar identifiziert, aber nicht quantifiziert werden. Darüber hinaus konnten in einigen Proben weitere krebserzeugende aromatische Amine bestimmt werden (Tabellen 3 und 4).

Die Ergebnisse zeigen, dass Vegan-Farbstoffe grundsätzlich als krebserzeugend anzusehen sind und dass sie auf Basis von Benzidin aufgebaut sind. ■

DANKSAGUNG

Wir danken sehr herzlich Prof. *Horst Hartmann* und *Reinhard Buchholz*, den Betreuern der Farbstoffsammlung der TU Dresden, für viele fachkundige Hinweise, die Ausleihe der „Wolfener Winke“ und für die Bereitstellung der Farbstoffproben aus dem Sortiment der Vegan-Farbstoffe.

Literatur

- [1] Colour Index. Band 1-8, 3. Aufl., Hrsg.: Society of Dyers and Colorists, Bradford, Yorkshire 1987.
- [2] *Myslak, Z.*: Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz, GA 35 „Azofarbstoffe auf der Basis krebserzeugender und -verdächtig aromatischer Amine, Dortmund 1990.
- [3] *Erhard, H.*: „Krebserzeugende Amine in der deutschen Farbstoff-Industrie“ Heidelberg, 2009.
- [4] BK-Report 1/2019 „Aromatische Amine“ Hrsg.: DGUV Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Sankt Augustin 2019.
- [5] Wolfener Winke 1963/1. VEB Farbenfabrik Wolfen, Wolfen Kreis Bitterfeld, 1963.
- [6] Wolfener Winke 1964/3. VEB Farbenfabrik Wolfen, Wolfen Kreis Bitterfeld, 1964.
- [7] Wolfener Winke 1967/1. VEB Farbenfabrik Wolfen, Wolfen Kreis Bitterfeld, 1967.
- [8] Wolfener Winke 1967/2. VEB Farbenfabrik Wolfen, Wolfen Kreis Bitterfeld, 1967.
- [9] Wolfener Winke 1969/2. VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Wolfen Kreis Bitterfeld, 1969.
- [10] Wolfener Winke 1970/2. VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Wolfen Kreis Bitterfeld, 1970.
- [11] Wolfener Winke 1972/1. VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Wolfen Kreis Bitterfeld, 1972.
- [12] Wolfener Winke 1973/1. VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Wolfen Kreis Bitterfeld, 1973.
- [13] DIN EN 14362-1: Textilien – Verfahren für die Bestimmung bestimmter aromatischer Amine aus Azofarbstoffen – Teil 1: Nachweis der Verwendung bestimmter Azofarbstoffe mit und ohne Extraktion der Faser. Berlin: Beuth 2021.
- [14] Merkblatt zur BK Nr. 1301: Schleimhautveränderungen, Krebs oder andere Neubildungen der Harnwege durch aromatische Amine. Merkblatt zu BK Nr. 1 der Anl. 1 zur 7. BKVO (Bek. des BMA v. 12.6.1963, BArbBl Fachteil Arbeitsschutz 1963, 129f).

Dr. rer. nat. Lothar Neumeister

Berufsgenossenschaft Energie Textil Elektro Medienerzeugnisse, Augsburg.

Monika Bernards

Dipl.-Chem. Yvonne Giesen

Dipl.-Ing. Chemie Rachid Ngazi

Dipl.-Chem. Silke Werner

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