

Ausgabe: Mai 2007

Technische Regeln für Gefahrstoffe	N-Nitrosamine	TRGS 552
---	----------------------	-----------------

Die Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) geben den Stand der Technik, Arbeitsmedizin und Arbeitshygiene sowie sonstige gesicherte Erkenntnisse für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen einschließlich deren Einstufung und Kennzeichnung wieder. Sie werden vom

Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS)

aufgestellt und von ihm der Entwicklung entsprechend angepasst.

Die TRGS werden vom Bundesministerium für Arbeit und Soziales (BMAS) im Gemeinsamen Ministerialblatt (GMBI) bekannt gegeben.

Inhalt

- 1 Anwendungsbereich
- 2 Erläuterungen und Begriffsbestimmungen
- 3 Exposition gegenüber N-Nitrosaminen
- 4 Informationsermittlung und Gefährdungsbeurteilung
- 5 Schutzmaßnahmen
- 6 Schutzmaßnahmen in speziellen Bereichen
- 7 Arbeitsmedizinische Vorsorge
- 8 Unterrichtung der Beschäftigten

Anlagen

1 Anwendungsbereich

(1) Diese TRGS gilt für die als krebserzeugend Kategorie 1 oder 2 eingestuften N-Nitrosamine [1], insbesondere für:

- N-Nitroso-di-n-butylamin CAS-Nr. 924-16-3,
- N-Nitroso-diethanolamin
((2,2'-Nitrosoimino)-bisethanol) CAS-Nr. 1116-54-7,
- N-Nitroso-diethylamin CAS-Nr. 55-18-5,

- N-Nitroso-diisopropylamin CAS-Nr. 601-77-4,
- N-Nitroso-dimethylamin CAS-Nr. 62-75-9,
- N-Nitroso-di-n-propylamin CAS-Nr. 621-64-7,
- N-Nitroso-ethylphenylamin CAS-Nr. 612-64-6,
- N-Nitroso-methylethylamin CAS-Nr. 10595-95-6,
- N-Nitroso-methylphenylamin CAS-Nr. 614-00-6,
- N-Nitroso-morpholin CAS-Nr. 59-89-2,
- N-Nitroso-piperidin CAS-Nr. 100-75-4,
- N-Nitroso-pyrrolidin CAS-Nr. 930-55-2

und andere derartige krebserzeugende N-Nitrosamine, soweit sie nach dem Stand der Technik unvermeidbar sind. Im Falle des Entstehens oder Freisetzens eines krebserzeugenden oder erbgutverändernden Stoffes der Kategorie 1 oder 2 sind die ergänzenden Schutzmaßnahmen gemäß § 11 GefStoffV (Schutzstufe 4) anzuwenden. (Zur Zeit sind keine N-Nitrosamine als krebserzeugend Kategorie 1 oder als erbgutverändernd Kategorie 1 oder 2 eingestuft.)

(2) Diese TRGS gilt nicht für N-Nitrosamine, bei denen sich in Prüfungen kein Hinweis auf eine krebserzeugende Wirkung ergeben hat, z.B.

- N-Nitroso-methyl-tert-butylamin CAS-Nr. 2504-18-9,
- N-Nitroso-dibenzylamin CAS-Nr. 5336-53-8,
- N-Nitroso-dicyclohexylamin CAS-Nr. 947-92-2,
- N-Nitroso-ethyl-tert-butylamin CAS-Nr. 3398-69-4,
- N-Nitroso-n-butyl-tert-butylamin CAS-Nr. 31820-20-9,
- N-Nitroso-diallylamin CAS-Nr. 16338-97-9,
- N-Nitroso-prolin CAS-Nr. 7519-36-0,
- 3-(N-Nitroso-methylamino)-pyridin CAS-Nr. 69658-91-9,
- 4-(N-Nitroso-methylamino)-pyridin CAS-Nr. 16219-99-1,
- N,N'-Dinitroso-pentamethylenetetramin CAS-Nr. 101-25-7.

(3) Erbgutverändernde N-Nitrosamine der Kategorie 3 sind keine N-Nitrosamine im Sinne von Absatz 1. Grundsätzlich sind krebserzeugende und erbgutverändernde Stoffe der Kategorie 3 aufgrund des EU-Gefahrstoffrechts [1] und der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) [2] (siehe insbesondere §§ 7-11) anders zu bewerten als krebserzeugende und erbgutverändernde Stoffe der Kategorien 1 und 2. Sollte die Gefährdungsbeurteilung die Möglichkeit des Entstehens oder Freisetzens eines erbgutverändernden N-Nitrosamins der Kategorie 3 ergeben, sind in der Regel die Maßnahmen der Schutzstufe 2 gemäß § 9 GefStoffV zu befolgen. (Zur Zeit ist N-Nitroso-dicyclohexylamin (Dicyclohexylnitrosamin) als erbgutverändernd Kategorie 3 eingestuft [3]. Es sind zur Zeit keine N-Nitrosamine als krebserzeugend Kategorie 3

eingestuft.)

(4) Auch bei Einhaltung der in Nummer 4.3 genannten Luftkonzentration von N-Nitrosaminen am Arbeitsplatz von $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ besteht noch ein Krebsrisiko. Weitergehende Maßnahmen zur Minimierung der N-Nitrosamin-Konzentration sind daher anzustreben.

2 Erläuterungen und Begriffsbestimmungen

(1) N-Nitrosamine sind organische Stickstoffverbindungen, die unter bestimmten Reaktionsbedingungen aus nitrosierenden Agenzien und nitrosierbaren sekundären Aminen entstehen [4-7].

(2) Etwa 90 % aller geprüften N-Nitrosamine haben sich im Tierversuch als krebserzeugend erwiesen [5-8]. Die 12 häufig in industriellen Bereichen auftretenden N-Nitrosamine wurden als krebserzeugend Kategorie 2 eingestuft (siehe Nummer 1 Abs. 1) [1].

(3) Relevante nitrosierende Agenzien bzw. deren Vorstufen (aus denen leicht nitrosierende Agenzien entstehen) sind u.a. [4-7]:

- bestimmte Oxide des Stickstoffs (N_2O_3 und N_2O_4 als direkte nitrosierende Agenzien sowie NO und NO_2 als Vorstufen),
- Nitrosylhalogenide (z.B. NOCl, NOBr),
- organische Nitro- und Nitrosoverbindungen,
- salpetrige Säure (HNO_2) und deren Reaktionsformen,
- Nitrite, z.B. Natriumnitrit (NaNO_2) und Kaliumnitrit (KNO_2)

(Nitrit kann in wässrigen Systemen durch bakterielle Reduktion von Nitrat infolge mikrobiellen Befalls entstehen; darüber hinaus kann es z.B. aus Härtereien eingeschleppt werden).

(4) Sekundäre Amine im Sinne der TRGS 552 sind diejenigen sekundären Amine, die unter den Bedingungen der jeweiligen industriellen Praxis (siehe Nummer 3 Abs. 4 und Nummer 6) krebserzeugende N-Nitrosamine der Kategorie 1 oder 2 bilden, nämlich

- | | |
|---------------------------------------|-------------------|
| - Di-n-butylamin | CAS-Nr. 111-92-2, |
| - Diethanolamin (2,2'-Iminodiethanol) | CAS-Nr. 111-42-2, |
| - Diethylamin | CAS-Nr. 109-89-7, |
| - Diisopropylamin | CAS-Nr. 108-18-9, |
| - Dimethylamin | CAS-Nr. 124-40-3, |
| - Di-n-propylamin | CAS-Nr. 142-84-7, |
| - Ethylphenylamin (N-Ethylanilin) | CAS-Nr. 103-69-5, |
| - Methylethylamin (Ethyl(methyl)amin) | CAS-Nr. 624-78-2, |
| - Methylphenylamin (N-Methylanilin) | CAS-Nr. 100-61-8, |
| - Morpholin | CAS-Nr. 110-91-8, |

- Piperidin CAS-Nr. 110-89-4,
- Pyrrolidin CAS-Nr. 123-75-1.

(5) Verkappte sekundäre Amine im Sinne dieser TRGS sind bestimmte stickstoffhaltige Verbindungen, die sekundäre Amine gemäß Absatz 4, z.B. durch Hydrolyse oder infolge thermischer Zersetzung oder infolge anderer chemischer Reaktionen, im Zuge ihrer Verwendung in signifikantem Ausmaß freisetzen, z.B.

- bestimmte Fettsäurealkanamide (Korrosionsinhibitoren), die aus einer Fettsäure und einem sekundären Alkanolamin hergestellt werden,
- bestimmte N,N-Dialkyl-sulfenamide (Vulkanisationsbeschleuniger),
- Dimethylformamid (z.B. bei der Herstellung von Polyacrylnitrilfasern).

Hinsichtlich der Beurteilung einer möglichen Freisetzung von sekundären Aminen aus derartigen Verbindungen ist für die Anwendung dieser TRGS entscheidend, ob im jeweiligen industriellen Bereich eine solche Freisetzung in signifikantem Ausmaß unter üblichen Herstellungs-, Lagerungs- oder Einsatzbedingungen stattfindet oder nicht. Als signifikant ist die Freisetzung eines sekundärenamins dann anzusehen, wenn bei der resultierenden Bildung des entsprechenden krebserzeugenden N-Nitrosamins der Kategorie 1 oder 2 der Stand der Technik mit der niedrigsten Konzentration ($0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, siehe Nummer 4.3) nicht eingehalten oder die Konzentrationsgrenze in Zubereitungen gemäß TRGS 905 (1 bzw. 5 mg/kg) [3] überschritten wird.

(6) Folgende Faktoren begünstigen die Bildung von N-Nitrosaminen [4-7,9]:

- hohe Konzentrationen der Reaktionspartner (nitrosierendes Agens und nitrosierbares sekundäres Amin) in flüssigen und festen Systemen,
- hoher Dampfdruck flüchtiger Reaktionspartner bzw. hoher Partialdruck gasförmiger Reaktionspartner bei Gasphasenreaktionen,
- hohe Prozesstemperaturen,
- die Anwesenheit von Katalysatoren (z.B. Formaldehyd, Thioharnstoff und einzelne Thiole, Halogenid- und Pseudohalogenid-Ionen, einzelne Metallionen),
- Anwendungen mit Aerosolbildung.

(7) In wässrigen Systemen spielt der pH-Wert eine erhebliche Rolle. Niedrige pH-Werte begünstigen die Bildung von N-Nitrosaminen; der optimale pH-Wert-Bereich für die N-Nitrosamin-Bildung liegt meist zwischen 2 und 5. Gleichwohl können unter bestimmten Reaktionsbedingungen N-Nitrosamine auch im alkalischen Milieu gebildet werden, wenn auch mit geringer Ausbeute.

(8) Die Bildung von N-Nitrosaminen kann verhindert oder reduziert werden durch [4-7,9]

1. Abwesenheit oder sehr niedrige Konzentrationen der Reaktionspartner (nitrosierende Agenzien und nitrosierbare sekundäre Amine) einschließlich ihrer Vorstufen, vorzugsweise erreichbar durch Einsatz von Ersatzstoffen, die keine Reaktionspartner der N-Nitrosamin-Bildung sind (siehe auch Nummer 4.2 Abs. 2),
2. Reaktionsbedingungen, die für eine Bildung von N-Nitrosaminen ungünstig sind, z.B.

- niedrige Temperaturen,
 - Vermeidung von Aerosolbildung,
 - hoher pH-Wert (in wässrigen Systemen),
 - Vermeidung der mikrobiellen Bildung von Nitrit (in wässrigen Systemen),
3. Abwesenheit von Katalysatoren (siehe oben),
 4. Anwesenheit von Inhibitoren (z.B. primäre Amine und primäre Alkanolamine, Ascorbinsäure und Ascorbinsäure-Derivate, Sulfamate, p-Aminobenzoessäure, Alkansulfonamide, α -Tocopherol und α -Tocopherol-Derivate, einzelne Phenole); als besonders geeignete Inhibitoren in wässrigen Systemen haben sich eine Reihe primärer Amine und primärer Alkanolamine erwiesen,
 5. UV-Licht.

(9) In den meisten betroffenen industriellen Bereichen, z.B. beim Einsatz von wassergemischten Kühlschmierstoffen bei der Metallbearbeitung, bei der Verwendung von Korrosionsschutzmitteln in der Metallindustrie, in der Gummiindustrie, in Teilbereichen der chemischen Industrie und in Gießereien, konnte die Bildung von N-Nitrosaminen und damit die Exposition von Beschäftigten gegenüber N-Nitrosaminen in den letzten 10-15 Jahren erheblich reduziert werden [10,11]. Das gilt sowohl für die Konzentration von N-Nitrosaminen in der Luft in Arbeitsbereichen als auch für die Konzentration von N-Nitrosaminen in Prozessflüssigkeiten und Materialien.

3 Exposition gegenüber N-Nitrosaminen

(1) Die krebserzeugenden N-Nitrosamine gemäß Nummer 1 Abs. 1 werden in den von der TRGS 552 betroffenen Arbeitsbereichen (siehe Nummer 3 Abs. 4 Tabelle 1 und Nummer 6) weder hergestellt noch verwendet. Sie entstehen vielmehr unter bestimmten Bedingungen bei einer Reihe technischer Prozesse [5-8,10-16]. Hinsichtlich der Vermeidung oder Verringerung der Exposition gegenüber krebserzeugenden N-Nitrosaminen der Kategorien 1 und 2 gelten die allgemeinen Schutzmaßnahmen gemäß §§ 8 und 9 GefStoffV und insbesondere die ergänzenden Schutzmaßnahmen gemäß §§ 10 und 11 GefStoffV.

(2) Im Sinne von § 8 Abs. 2 Nr. 3, § 11 Abs. 2 Nr. 2 und § 14 Abs. 4 Nr. 3 GefStoffV sind Beschäftigte N-Nitrosaminen nicht ausgesetzt, wenn die Exposition nicht größer ist als die ubiquitäre Luftverunreinigung durch N-Nitrosamine. Als ubiquitäre Luftverunreinigung durch N-Nitrosamine ist eine Konzentration von bis zu $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ anzunehmen [17].

(3) Bei bestimmten Tätigkeiten, insbesondere bei Abbruch-, Sanierungs- und Instandhaltungsarbeiten, bei denen die Möglichkeit einer beträchtlichen Erhöhung der Exposition durch krebserzeugende N-Nitrosamine der Kategorien 1 und 2 vorherzusehen ist und bei denen jede Möglichkeit weiterer technischer Schutzmaßnahmen zur Begrenzung der Exposition ausgeschöpft wurde, gelten die Regelungen des § 11 Abs. 3 GefStoffV.

(4) Bereiche, in denen N-Nitrosamine nach heutigem Wissen unvermeidbar entstehen, sind in Tabelle 1 genannt:

Industriezweig	Arbeitsbereich Produktionsbereich	Kritische Arbeitsbereiche und -bedingungen
Metallindustrie und andere Industrien mit Materialbearbeitung	Einsatz von wassergemischten Kühlschmierstoffen bei der Materialbearbeitung, insbesondere der Metallbearbeitung	Erheblicher pH-Wert-Abfall und mikrobieller Befall beim Einsatz wassergemischter Kühlschmierstoffe (siehe TRGS 611)
Metallindustrie / temporärer Korrosionsschutz	Herstellung und Verwendung von Korrosionsschutzmitteln einschl. VCI („volatile corrosion inhibitors“)-Materialien	Tätigkeiten mit Korrosionsschutzmitteln einschl. VCI-Materialien, die sekundäre Amine oder Nitrit enthalten (siehe TRGS 615)
Gummiindustrie	Abwiegen, Mischen, Halbzeugverarbeitung, Vulkanisation, Nachbehandlung, Lagerung	Kalander, Extrusionsanlagen, Salzbäder, Vulkanisation, Formen, Kontrolle, Lagerung technischer Gummiartikel sowie von Reifen
Chemische Industrie	Herstellung und Verwendung von Aminen, Befüll-, Umfüll- und Abfüllarbeiten von Aminen, Herstellung von Polyacrylnitrilfasern	Tätigkeiten mit nitrosierbaren sekundären Aminen, Befüllen und Entleeren von Kesselwagen, Tankwagen u.a., Einsatz von Dimethylformamid
Lederindustrie	Wasserwerkstatt	
Gießereindustrie	Gießereien	Gießen, Abkühlen und Ausleeren von mit Aminen ausgehärteten Formstoffen
Sonstige industrielle Bereiche	Abnehmerindustrie von Gummiartikeln	

Tabelle 1: Arbeitsbereiche, in denen nach dem Stand der Technik krebserzeugende N-Nitrosamine der Kategorien 1 und 2 unvermeidbar entstehen oder freigesetzt werden können

4 Informationsermittlung und Gefährdungsbeurteilung

4.1 Arbeitsbereiche

(1) In Arbeitsbereichen, in denen krebserzeugende N-Nitrosamine auftreten können, gelten die Bestimmungen zur Informationsermittlung und Gefährdungsbeurteilung gemäß § 7 GefStoffV.

(2) An jedem Arbeitsplatz ist zu ermitteln, ob krebserzeugende N-Nitrosamine auftreten können. Dies ist insbesondere der Fall

- bei Tätigkeiten mit nitrosierbaren sekundären Aminen und
- bei der verfahrensbedingten Entstehung und Freisetzung solcher sekundärer Amine in Arbeitsbereichen.

(3) Auf die Auskunftspflichten des Herstellers, Einführers oder Inverkehrbringers gegenüber dem Verwender gemäß § 5 und § 6 GefStoffV sowie auf die Bestimmungen hinsichtlich der Zusammenarbeit von Firmen gemäß § 17 GefStoffV wird verwiesen. Der Verwender muss bei Unsicherheit über die Freisetzung von krebserzeugenden N-Nitrosaminen im Arbeitsbereich beim Hersteller, Einführer oder Inverkehrbringer nachfragen.

4.2 Ersatzstoffe

(1) Der Arbeitgeber muss gemäß §§ 8 und 9 GefStoffV prüfen, ob Stoffe, Zubereitungen oder Erzeugnisse mit einem geringeren gesundheitlichen Risiko als die von ihm in Aussicht genommenen erhältlich sind. Kann der Schutz von Leben und Gesundheit der Beschäftigten vor Gefährdung durch das Auftreten von Gefahrstoffen am Arbeitsplatz nicht durch andere Maßnahmen gewährleistet werden, muss der Arbeitgeber gemäß §§ 8-11 GefStoffV prüfen, ob durch Änderung des Herstellungs- und Verwendungsverfahrens oder durch den Einsatz von emissionsarmen Verwendungsformen von Gefahrstoffen deren Auftreten am Arbeitsplatz verhindert oder vermindert werden kann. Das Ergebnis der Prüfung ist schriftlich festzuhalten und der zuständigen Behörde auf Verlangen vorzulegen.

(2) Als Inhaltsstoffe anwesende nitrosierbare sekundäre Amine, die zur Bildung von krebserzeugenden N-Nitrosaminen der Kategorien 1 oder 2 beitragen, müssen, soweit dies nach dem Stand der Technik möglich ist, durch Stoffe, Zubereitungen oder Erzeugnisse mit einem geringeren gesundheitlichen Risiko ersetzt werden, auch wenn dies mit einer Änderung des Herstellungs- oder Verwendungsverfahrens verbunden ist. Das Herstellungs- und Verwendungsverfahren muss, soweit dies nach dem Stand der Technik möglich ist, geändert werden, wenn dadurch das Auftreten des krebserzeugenden N-Nitrosamins der Kategorie 1 oder 2 am Arbeitsplatz verhindert werden kann. Ist eine Substitution nicht möglich, so sind zur Vermeidung der Exposition der Beschäftigten technische, organisatorische und persönliche Schutzmaßnahmen zu treffen.

4.3 N-Nitrosamine in der Luft in Arbeitsbereichen – Information über den Stand der Technik

(1) Die Exposition der Beschäftigten gegenüber Gefahrstoffen ist, sofern sie nicht vollständig beseitigt werden kann, auf ein Minimum zu reduzieren (siehe § 8 Abs. 2 GefStoffV)

(2) Folgende Konzentrationen von krebserzeugenden N-Nitrosaminen der Kategorien 1 und 2 in der Luft in Arbeitsbereichen sind nach dem derzeitigen Stand der Technik in den betroffenen Branchen und Bereichen erreichbar [18]:

1.	Einsatz von wassergemischten Kühlschmierstoffen bei der Metallbearbeitung (siehe auch TRGS 611)	0,2 µg/m ³
2.	Verwendung von Korrosionsschutzmitteln (einschließlich VCI-Materialien) in der Metallindustrie (siehe auch TRGS 615)	0,2 µg/m ³
3.	Gummiindustrie	
-	Technische Elastomererzeugnisse, Vorbereitung ¹	1 µg/m ³
-	Technische Elastomererzeugnisse, Vulkanisation ¹	1 µg/m ³
-	Technische Elastomererzeugnisse, Lager ²	1 µg/m ³
-	Reifenindustrie, Vulkanisation ¹	0,5 µg/m ³
-	Reifenindustrie, Lager ²	1 µg/m ³
4.	Chemische Industrie	
-	Herstellung von Polyacrylnitrilfasern unter Einsatz von Dimethylformamid (DMF) ³	1 µg/m ³
-	Herstellen, Einfüllen und Abfüllen von Aminen ⁴	0,5 µg/m ³
-	Im Übrigen	0,2 µg/m ³
5.	Lederindustrie ⁵	1 µg/m ³
6.	Gießereien	0,2 µg/m ³

Wesentliche Ursachen erhöhter Konzentrationswerte (Stand der Technik) sind:

- ¹ Substitution von Vulkanisationsbeschleunigern und ähnlichen Prozessstoffen, die sekundäre Amine abspalten („verkappte sekundäre Amine“), ist nicht in allen Fällen möglich
- ² Ausgasen von bereits im Vulkanisat vorhandenen N-Nitrosaminen, die aufgrund des Einsatzes von Sekundäraminabspaltern („verkappte sekundäre Amine“) und der Reaktion mit nitrosierenden Agenzien entstanden sind; teilweise Altlasten
- ³ Aus Dimethylformamid (DMF) wird unvermeidbar Dimethylamin freigesetzt; Dimethylformamid kann nicht substituiert werden.
- ⁴ Unvermeidliche Prozesse oder Tätigkeiten mit sekundären Aminen als Reaktionspartnern, Zwischenprodukten oder Endprodukten in der chemischen Industrie
- ⁵ N-Nitrosamine entstehen unvermeidbar infolge der Freisetzung

sekundärer Amine beim alkalischen Eiweißabbau im Zuge der Behandlung der Rohhäute

4.4 Überwachung

(1) Im Falle der Messung von krebserzeugenden N-Nitrosaminen der Kategorien 1 und 2 in der Luft in Arbeitsbereichen gemäß § 11 Abs. 2 Nr. 1 GefStoffV sind geeignete Messverfahren wie z.B. die in der BGI 505-23, BGI 505-36 und der BGI 505-62 bzw. in der BGIA-Arbeitsmappe [19,20] genannten Methoden heranzuziehen (siehe Anlage 1).

(2) Wenn in Arbeitsbereichen mehrere N-Nitrosamine gemäß Nummer 1 Abs. 1 festgestellt wurden, sind bei der Summenwertbildung nur diejenigen N-Nitrosamine zu berücksichtigen, die tatsächlich nachgewiesen wurden.

(3) Liegen gesicherte Erkenntnisse über die Schwankungsbreite der N-Nitrosamin-Konzentrationen bei normalem Arbeitsablauf vor, so können Kontrollmessungen auf wenige repräsentative Messorte oder sogar nur auf einen Messort verdichtet werden. Kontrollmessungen sind mindestens alle 64 Wochen durchzuführen.

(4) Kann das Auftreten von krebserzeugenden N-Nitrosaminen der Kategorie 1 und 2 aufgrund gesicherter Rohstoff- und Prozessgegebenheiten unter Berücksichtigung der Arbeitsbereichsverhältnisse sicher ausgeschlossen werden, kann auf Messungen verzichtet werden.

(5) Im Übrigen wird auf die Regelungen der TRGS 402 [21] verwiesen.

5 Schutzmaßnahmen

Schutzmaßnahmen gemäß §§ 8-11 GefStoffV sind immer dann zu ergreifen, wenn die Exposition der Beschäftigten über die ubiquitäre Luftverunreinigung durch N-Nitrosamine hinausgeht. Als ubiquitäre Luftverunreinigung ist eine Konzentration von bis zu 0,1 µg/m³ anzunehmen [17]. Auch aufgrund der analytischen Unsicherheit und der Bestimmungsgrenze von anerkannten Messverfahren ist dieser Wert für eine Beurteilung der Exposition zu benutzen.

5.1 Technische Schutzmaßnahmen

(1) Das Arbeitsverfahren ist gemäß §§ 8-11 GefStoffV so zu gestalten, dass gefährliche Gase, Dämpfe oder Schwebstoffe nicht frei werden, soweit dies nach dem Stand der Technik möglich ist. Das Arbeitsverfahren ist ferner so zu gestalten, dass die Beschäftigten mit gefährlichen festen oder flüssigen Stoffen oder Zubereitungen nicht in Hautkontakt kommen, soweit dies nach dem Stand der Technik möglich ist.

(2) Kann durch Maßnahmen nach Absatz 1 nicht unterbunden werden, dass gefährliche Gase, Dämpfe oder Schwebstoffe frei werden, sind diese an ihrer Austritts- oder Entstehungsstelle vollständig zu erfassen und anschließend ohne Gefahr für Mensch und Umwelt zu entsorgen, soweit dies nach dem Stand der

Technik möglich ist.

(3) Als Erfassungseinrichtung ist die Anwendung folgender Bauarten zu prüfen:

1. geschlossene Bauart (z.B. Kapselung, Einhausung)
2. halboffene Bauart (z.B. Absaugstand, Abzugsschrank, Werkzeugeinkleidung)
3. offene Bauart (z.B. Saugrohr, Absaughaube, Badabsaugung)

Die Wirksamkeit der Erfassung nimmt in der angegebenen Reihenfolge mit dem Grad geringerer Umkleidung ab. Geschlossene Bauart ist anzustreben.

(4) Ist eine vollständige Erfassung nach Absatz 2 nicht möglich, so sind die dem Stand der Technik entsprechenden Lüftungsmaßnahmen [22] zu treffen.

(5) Bei den Lüftungsmaßnahmen ist die Anwendung folgender Maßnahmen zu prüfen:

- bereichsweise Mischströmung mit gezielter Luftführung vom unteren seitlichen Hallenbereich zum Dachbereich,
- Verdrängungslüftung mit gezielter Luftführung vom Dachbereich zum Bodenbereich. Diese Luftführung ist nur bei thermikarmen Prozessen anzuwenden, bei denen Grobstaub oder Dämpfe hoher Dichte nach unten weggeführt werden sollen.

Eine bereichsweise Mischströmung und damit eine gezielte Luftführung zur Beseitigung von N-Nitrosaminen im Arbeitsbereich sind anzustreben. Durch die Installation von Schürzen oder Leitblechen kann eine gezielte Luftführung mitunter verbessert werden.

(6) Abgesaugte Luft muss so geführt werden, dass krebserzeugende N-Nitrosamine der Kategorien 1 und 2 nicht in die Atemluft von Beschäftigten gelangen [23].

(7) Eine Rückführung abgesaugter N-nitrosaminhaltiger Luft in Arbeitsräume ist nicht zulässig, da es noch keine gesicherten Verfahren zur Entfernung von N-Nitrosaminen aus Abluftströmen gibt.

5.2 Organisatorische Schutzmaßnahmen

(1) Der Arbeitgeber hat dafür zu sorgen, dass Beschäftigte nur so lange in den Arbeitsbereichen beschäftigt werden, wie es das Arbeitsverfahren unbedingt erfordert und es mit dem Gesundheitsschutz vereinbar ist (siehe § 8 Abs. 2 Nr. 4 GefStoffV).

(2) Bei der Beschäftigung Jugendlicher sind die Bestimmungen des Jugendarbeitsschutzgesetzes [24] zu beachten.

(3) Werdende oder stillende Mütter dürfen in Arbeitsbereichen, in denen die Gefahr besteht, krebserzeugenden N-Nitrosaminen der Kategorien 1 und 2 ausgesetzt zu sein, nicht beschäftigt werden [25].

(4) Die Beschäftigten dürfen in Arbeitsbereichen, in denen die Gefahr einer Kontamination durch krebserzeugende N-Nitrosamine der Kategorien 1 und 2 besteht, keine Nahrungs- und Genussmittel zu sich nehmen (siehe § 9 Abs. 9 GefStoffV).

(5) Die Anzahl der Beschäftigten, die krebserzeugenden N-Nitrosaminen der Kategorien 1 und 2 ausgesetzt sind oder ausgesetzt sein können, ist zu begrenzen (siehe § 8 Abs. 2 Nr. 3 GefStoffV).

(6) Der Arbeitgeber hat gemäß § 14 Abs. 4 Nr. 3 GefStoffV dafür zu sorgen, dass alle Beschäftigten, die in den genannten kritischen Arbeitsbereichen gemäß Nummer 3 Abs. 4 Tabelle 1 und Nummer 6 beschäftigt werden, erfasst werden.

(7) Hinsichtlich der Mitteilungspflichten des Arbeitgebers gegenüber der zuständigen Behörde sind die Bestimmungen des § 19 GefStoffV zu beachten.

5.3 Persönliche Schutzmaßnahmen

(1) In Arbeitsbereichen, in denen die Konzentration krebserzeugender N-Nitrosamine der Kategorien 1 und 2 in der Luft oberhalb von $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ liegt, sind Atemschutzgeräte bereitzuhalten und jedem Beschäftigten zur Verfügung zu stellen.

(2) Atemschutzgeräte müssen bei Überschreitung einer N-Nitrosamin-Konzentration in der Luft im betroffenen Arbeitsbereich von $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ getragen werden.

(3) In Arbeitsbereichen können die folgenden Atemschutzgeräte verwendet werden (siehe auch Anlage 3):

1. Atemschutzhauben mit Filter und Gebläse (Gebläsefiltergeräte) oder Druckluftschlauchgeräte in leichter Ausführung mit Atemschutzhaube, welche mit einer Warneinrichtung gegen Ausfall oder Schwächerwerden des Gebläses ausgestattet sind (TH2AP begrenzt auf $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$),
2. Halbmasken mit Kombinationsfiltern des Typs A(1,2)P2,3 sowie kombiniert filtrierende Halbmasken des Typs FFA(1,2)P2,3. Atemschutzgeräte des Typs P2 können bis zu einer N-Nitrosamin-Konzentration von $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und des Typs P3 bis zu einer N-Nitrosamin-Konzentration von $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ angewandt werden.

6 Schutzmaßnahmen in speziellen Bereichen

6.1 Kühlschmierstoffe für die Materialbearbeitung, insbesondere für die Metallbearbeitung

Die TRGS 611 [13] schließt sich an die TRGS 552 an und ergänzt diese für den speziellen Bereich der Verwendung wassermischbarer bzw. des Einsatzes wassergemischter Kühlschmierstoffe im gewerblichen Bereich der Be- und Verarbeitung von Werkstücken, d.h. vor allem in der metallverarbeitenden Industrie.

6.2 Korrosionsschutzmittel

Die TRGS 615 [14] schließt sich an die TRGS 552 an und gilt für den speziellen Bereich der Herstellung und Verwendung wassermischbarer und nichtwassermischbarer Korrosionsschutzmittel, flüchtiger Korrosionsinhibitoren („volatile corrosion inhibitors“, „VCI“) und von Korrosionsschutzfetten und -wachsen, die zum

temporären Schutz von Metallgegenständen bestimmt sind.

6.3 Gummiindustrie

(1) Bei der Herstellung und Verwendung von Reifen und technischen Gummiartikeln (technischen Elastomererzeugnissen) wurden in den Bereichen Abwiegen, Mischen, Vulkanisation, Nachbehandlung und Lagerung N-Nitrosamine festgestellt.

(2) Da das Vorkommen von krebserzeugenden N-Nitrosaminen vielfältige industrienspezifische Ursachen [5,7,8] haben kann, ist häufig eine Kombination von Maßnahmen erforderlich, um die Konzentration dieser Stoffe in der Luft am Arbeitsplatz herabzusetzen. Aus der Praxiserfahrung hat sich gezeigt, dass sich folgende Maßnahmen zur Gefährdungsverminderung eignen können:

1. In erster Linie ist nach §§ 8-11 GefStoffV die Verwendung von Ersatzstoffen für nitrosierbare Vulkanisationszusatzstoffe, die krebserzeugende N-Nitrosamine der Kategorien 1 oder 2 bilden, zu prüfen (siehe Anlage 2). Ersatzstoffe sind insbesondere:
 - stickstofffreie Vulkanisationszusatzstoffe,
 - stickstoffhaltige Verbindungen, die keine N-Nitrosamine bilden,
 - Vulkanisationszusatzstoffe, die lediglich schwer oder nicht nitrosierbare Amine abspalten,
 - Vulkanisationszusatzstoffe, deren Aminkomponenten keine krebserzeugenden N-Nitrosamine der Kategorien 1 oder 2 bilden.
2. Nitrosierende Agenzien lassen sich in der Regel nicht vollkommen ausschließen. So sind nitrose Gase in der Luft ubiquitär vorhanden. Der Anteil an nitrosen Gasen kann allerdings in Bereichen, in denen Flurförderzeuge mit Verbrennungsmotoren eingesetzt werden oder z.B. Dieselmotoremissionen von Lastkraftwagen auftreten, erhöht sein. Werden dort N-Nitrosamine nachgewiesen, ist zu überprüfen, ob sich in diesen Bereichen Flurförderzeuge mit Verbrennungsmotoren durch solche mit Elektromotoren ersetzen lassen.
3. Eine nitrosierende Wirkung konnte auch bei Füllstoffen wie technischen Rußen oder mineralischen Zuschlagstoffen und bei gewissen Vulkanisationszusatzstoffen nachgewiesen werden.
4. Speziell Vulkanisationszusatzstoffe, die eine Nitro- oder Nitrosogruppe enthalten, lassen sich ersetzen und sollen daher nicht mehr verwendet werden.
5. Zum Teil können bereits die eingesetzten Rohstoffe (z.B. Beschleuniger, synthetischer Kautschuk) mit N-Nitrosaminen kontaminiert sein. Hier ist darauf zu achten, dass nach Möglichkeit nitrosaminfreie Qualitäten eingesetzt werden, die z.B. bei Synthesekautschuk schon angeboten werden.
6. Inhibitoren zur Verhinderung der N-Nitrosamin-Bildung im Vulkanisationsprozess werden in einigen Fällen ebenfalls zur Senkung der Nitrosaminbelastung eingesetzt.
7. Es ist weiterhin zu prüfen, ob Ersatzverfahren eingeführt werden können. So bietet sich z.B. in Einzelfällen als Alternative zur Salzbadvulkanisation die UHF-

Vulkanisation oder die Verwendung nitrat- oder nitritfreier Salzbäder an.

6.4 Chemische Industrie

(1) Im Bereich der Verwendung, Umsetzung, Herstellung, Einfüllung und Umfüllung von Aminen sowie beim Einsatz einiger Aminderivate ist mit dem Auftreten von N-Nitrosaminen zu rechnen. Während des Produktionsprozesses spurenweise freigesetzte sekundäre Amine können mit nitrosierenden Verbindungen - z.B. Stickoxiden aus der Umgebungsatmosphäre - zu N-Nitrosaminen reagieren.

(2) Bei Tätigkeiten mit sekundären Aminen, die nach Nitrosierung krebserzeugende N-Nitrosamine der Kategorien 1 oder 2 bilden können, sind z.B. die folgenden Maßnahmen zu treffen:

- die Verwendung von Pumpen mit doppelt wirkenden Gleitringdichtungen, von Spaltrohrmotorpumpen oder von Pumpen mit Magnetkupplung,
- die geschlossene Ableitung flüssiger Leckverluste.

(3) Flanschverbindungen sollen in der Regel nur verwendet werden, wenn diese verfahrenstechnisch, sicherheitstechnisch oder für die Instandhaltung notwendig sind. Flanschverbindungen sind mit hochwertigen Dichtungen auszurüsten.

(4) Spindeldurchführungen von Ventilen und von Schiebern sind mittels Faltenbalg und nachgeschalteter Sicherheitsstopfbuchse oder gleichwertig abzudichten. Probenentnahmestellen sind so zu kapseln oder mit solchen Absperrorganen zu versehen, dass außer bei der Probenentnahme keine Emissionen auftreten.

(5) Bei der Probenentnahme muss der Vorlauf entweder zurückgeführt oder vollständig aufgefangen werden. Beim Umfüllen der Amine sind besondere Maßnahmen zur Verminderung der Emissionen zu treffen z. B. Gaspendelung oder Absaugung und Zuführung des Abgases zu einer Abgasreinigungseinrichtung.

6.5 Lederindustrie

In der Lederindustrie ist der Äscherprozess in der Wasserwerkstatt für die Bildung von N-Nitrosaminen von Bedeutung. Hierbei werden beim alkalischen Eiweißabbau ständig nitrosierbare sekundäre Amine freigesetzt, die zu einer bisher technisch nicht beherrschbaren N-Nitrosamin-Grundlast in der Wasserwerkstatt führen. Die in der Vergangenheit (neben den typischen Äscherchemikalien Kalk und Natriumsulfid) als Äscherhilfsmittel eingesetzten nitrosierbaren sekundären Amine dürfen auch in Spuren nicht verwendet werden.

6.6 Gießereien

(1) In Gießereien findet man Amine und nitrose Gase. Amine werden in den Gießereien bei bestimmten Formstoffbindersystemen als Katalysatoren eingesetzt. Die Gegenwart derartiger Katalysatoren auf Aminbasis bewirkt die Verfestigung des Formstoffs. Bei diesem Prozess werden die Katalysatoren in Nebel- oder Dampfform mit Hilfe von Druckluft oder Inertgas bei Raumtemperatur oder nach der Erwärmung

in das mit Formstoff gefüllte Formwerkzeug eingeleitet.

(2) Nitrose Gase können in den in Nummer 3 Abs. 4 Tabelle 1 für die Gießereiindustrie genannten Arbeitsbereichen auftreten. Der Anwender von Formstoffbindersystemen, bei dem Katalysatoren auf Aminbasis zum Einsatz kommen, hat sicherzustellen, dass die Bildung von N-Nitrosaminen unterbunden wird. Gewährleistet wird dies durch den Einsatz von tertiären Aminen wie Triethylamin (TEA), Dimethylethylamin (DMEA) und Dimethylisopropylamin (DMIPA), deren Anwendung heute innerhalb der Gießereien Stand der Technik ist.

6.7 Sonstige industrielle Bereiche

(1) Mit Expositionen von Beschäftigten gegenüber krebserzeugenden N-Nitrosaminen der Kategorien 1 und 2 ist nach wie vor in denjenigen Industrien zu rechnen, die Erzeugnisse der Gummiindustrie abnehmen bzw. weiter verarbeiten (siehe auch Nummer 6.3 und Anlage 2).

(2) In der Vergangenheit wurden beim Einsatz von wässrigen Reinigern in der Metallindustrie und beim Betrieb von Entmetallisierungsbädern erhebliche Konzentrationen von krebserzeugenden N-Nitrosaminen der Kategorien 1 und 2 in der Luft in Arbeitsbereichen festgestellt [11,26]. Das Risiko der Bildung von N-Nitrosaminen in diesen Bereichen wurde inzwischen durch geeignete Maßnahmen, insbesondere durch den Einsatz sekundäraminfreier und nitritfreier Produkte, nachhaltig reduziert, so dass diese Anwendungen nicht mehr als kritische Bereiche im Sinne der TRGS 552 anzusehen sind.

(3) Grundsätzlich ist in diesen wie in anderen möglicherweise betroffenen industriellen Bereichen darauf zu achten, dass die Bildung krebserzeugender N-Nitrosamine der Kategorien 1 und 2 durch den Einsatz von Produkten, die weder sekundäre Amine im Sinne von Nummer 2 Abs. 4 noch nitrosierende Agenzien oder deren Vorstufen (wie Nitrit) enthalten, ausgeschlossen wird. Darüber hinaus sollten äußere Quellen von nitrosierenden Agenzien, z.B. Oxide des Stickstoffs (infolge des Betriebs von Verbrennungsmotoren, gas- oder dieselbetriebenen Gabelstaplern, Schweißgeräten u.ä.) ferngehalten werden. Bei der Verwendung von bestimmten technischen stickstoffhaltigen Komponenten bzw. Inhaltsstoffen, z.B. tertiären Aminen, ist auf eine möglichst hohe Reinheit des technischen Produkts (d.h. weitgehende Abwesenheit von sekundären Aminen im Sinne von Nummer 2 Abs. 4) zu achten (siehe auch Nummer 2 Abs. 8).

7 Arbeitsmedizinische Vorsorge

(1) Der Arbeitgeber hat nach Anhang V Nr. 2.2 Ziffer 4 GefStoffV Beschäftigten, die in Bereichen tätig sind oder tätig werden sollen, in denen die Gefährdungsbeurteilung entsprechend der Maßgabe von Nummer 3 Abs. 2 eine Belastung mit krebserzeugenden N-Nitrosaminen der Kategorie 1 oder 2 ergeben hat, Vorsorgeuntersuchungen im Sinne des § 15 Abs. 2 Nr. 1 – 4 GefStoffV anzubieten.

(2) Der Arbeitgeber hat sicherzustellen, dass für die Beschäftigten eine arbeitsmedizinisch-toxikologische Beratung nach § 14 Abs. 3 GefStoffV durchgeführt wird, bei der die Beschäftigten über die Angebotsuntersuchungen unterrichtet und auf die

besonderen Gesundheitsgefahren hingewiesen werden. Diese Beratung soll im Rahmen der jährlichen Unterweisung nach § 14 Abs. 2 GefStoffV durchgeführt werden.

(3) Dem Arzt nach § 15 Abs. 3 GefStoffV, der Vorsorgeuntersuchungen vornimmt, sind alle erforderlichen Auskünfte über die Arbeitsplatzverhältnisse, insbesondere über die Ergebnisse der Gefährdungsbeurteilung, zu erteilen und die Begehung der Arbeitsplätze zu ermöglichen. Ihm ist auf Verlangen Einsicht in das Verzeichnis nach § 14 Abs. 4 Nr. 3 zu gewähren.

8 Unterrichtung der Beschäftigten

(1) Der Arbeitgeber hat bei Exposition gegenüber den in Nummer 1 Abs. 1 genannten krebserzeugenden N-Nitrosaminen zu gewährleisten, dass die Beschäftigten oder deren Vertreter

1. nachprüfen können, ob die Regelungen der Gefahrstoffverordnung und die Bestimmungen dieser TRGS zur Gefährdungsbeurteilung und zur Festlegung der Maßnahmen – insbesondere zu Persönlichen Schutzmaßnahmen – Anwendung finden,
2. Einsicht in Aufzeichnungen zur Expositionshöhe – soweit vorhanden - und Auskünfte über deren Bedeutung erhalten.

(2) Weitere Informationsrechte der Betriebs- oder Personalräte sowie der Beschäftigten sind in § 14 GefStoffV enthalten.

Literatur

- [1] EU-Richtlinie 67/548/EWG vom 27.6.1967 über die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe, ABl. EG L 196 S. 1 vom 16.8.1967, einschließlich der Anpassungsrichtlinien
- [2] Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung, GefStoffV) vom 23.12.2004 (BGBl. I S. 3758)
- [3] Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 905: „Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe“
- [4] M. L. Douglass, B. L. Kabacoff, G. A. Anderson, M. C. Cheng, J. Soc. Cosmet. Chem., 29, S. 581-606 (1978)
- [5] R. Preussmann (Herausgeber): Das Nitrosamin-Problem, DFG-Bericht, Verlag Chemie, Weinheim (1983)
- [6] M. J. Hill (Herausgeber), Nitrosamines, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1988)
- [7] R. N. Loepky, C. J. Michejda (Herausgeber), Nitrosamines and Related N-Nitroso Compounds - Chemistry and Biochemistry, ACS Symposium Series 553, Washington D. C. (1994)
- [8] Nitrosamine, Tagungsbericht (Tb 57), Schriftenreihe der Bundesanstalt für

- Arbeitsschutz, Dortmund (1992)
- [9] R. O. Sköld, L. C. Svensson, B. C. Challis, Tagungsband des 8. Internationalen Kolloquiums Tribologie, Technische Akademie Esslingen, S. 18.6-1 – 18.6-12, Ostfildern (1992)
- [10] BIA-Handbuch 29. Lfg VII/97, Sicherheitstechnisches Informations- und Arbeitsblatt Nr. 120230 „N-Nitrosamine an Arbeitsplätzen“, Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit, St. Augustin (1997)
- [11] D. Breuer, R. van Gelder, Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft, 61, S. 49-55 (2001)
- [12] BIA-Report 7/96: Kühlschmierstoffe, Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (HVBG), St. Augustin (1996)
- [13] Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 611: „Verwendungsbeschränkungen für wassermischbare bzw. wassergemischte Kühlschmierstoffe, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können“
- [14] Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 615: „Verwendungsbeschränkungen für Korrosionsschutzmittel, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können“
- [15] G. Reinhard, S. Lautner, E. Hallier, Zbl. Arbeitsmed., 50, S. 404-410 (2000)
- [16] M. Rucker, W. Boveleth, I. Spiegelhalder, D. Breuer, Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft, 63, S. 187-191 (2003)
- [17] Z. Akkan, „Untersuchungen über die Belastung der Bevölkerung mit Luftverunreinigungen durch N-Nitrosamine“, Forschungsbericht 11606083 im Auftrag des Umweltbundesamtes (1991)
- [18] Mitteilung von Messwerten (Konzentration krebserzeugender N-Nitrosamine der Kategorien 1 und 2 in der Luft in Arbeitsbereichen) aus den betroffenen Branchen und Bereichen an den UA II des Ausschusses für Gefahrstoffe (2007)
- [19] BGI 505: Von den Berufsgenossenschaften anerkannte Analyseverfahren zur Feststellung der Konzentration krebserzeugender Arbeitsstoffe in der Luft in Arbeitsbereichen, Carl Heymanns Verlag, Köln
- [20] BGIA-Arbeitsmappe, Messung von Gefahrstoffen, Blatt Nr. 8172 (N-Nitrosamine), Erich Schmidt Verlag, Bielefeld
- [21] Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 402: „Ermittlung und Beurteilung der Konzentration gefährlicher Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen“
- [22] BGIA-Report 5/2005, „Lufttechnik in Industriehallen“, Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (HVBG), St. Augustin (2005)
- [23] VDI 2262: Luftbeschaffenheit am Arbeitsplatz, Minderung der Exposition durch luftfremde Stoffe, Blatt 1 und Blatt 3, Beuth-Verlag, Berlin (April 1993/Mai 1994)
- [24] Jugendarbeitsschutzgesetz vom 12.4.1976, BGBl. I S. 965, zuletzt geändert am 11.2.2005, BGBl. I S. 241
- [25] Mutterschutzgesetz vom 20.6.2002, BGBl. I S. 2318, zuletzt geändert am 14.11.2003, BGBl. I S. 2190
- [26] BIA-Handbuch 36.Lfg XII/99, Sicherheitstechnisches Informations- und Arbeitsblatt, Nr. 120231: „Nitrosamine in Entmetallisierungsbädern galvanischer

Betriebe“, Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit, St. Augustin
(1999)

Anlagen:

- Anlage 1 Messung von N-Nitrosaminen
- Anlage 2 Ersatzstoffe und Ersatzverfahren für die Herstellung von Gummi-
Produkten zur Reduzierung der Bildung von krebserzeugenden
N-Nitrosaminen
- Anlage 3 Atemschutz gegen N-Nitrosamine

Anlage 1 zu TRGS 552

Messung von N-Nitrosaminen

Zur Messung von N-Nitrosaminen in der Luft in Arbeitsbereichen und in Materialproben stehen Messverfahren nach BGI 505 und BGIA Arbeitsmappe zur Verfügung. Die Messverfahren erlauben Stichprobenmessungen mit ortsfester und personengetragener Probenahme. Die Analyse erfolgt bei allen Verfahren mittels Gaschromatographie und Chemilumineszenzdetektion.

Messverfahren Nr. 1

Dies Messverfahren nach BGI 505 Verfahren Nr. 23¹ und BGIA Arbeitsmappe Blatt Nr. 8172² eignen sich zur Bestimmung von N-Nitroso-di-n-butylamin, N-Nitroso-diethylamin, N-Nitroso-dimethylamin, N-Nitroso-diisopropylamin, N-Nitroso-di-n-propylamin, N-Nitroso-methylethylamin, N-Nitroso-morpholin, N-Nitroso-piperidin und N-Nitroso-pyrrolidin. Die Bestimmungsgrenzen liegen im Bereich von 0,02 bis 0,04 µg/m³ je nach N-Nitrosamin.

Messverfahren Nr. 2

Die Messverfahren nach BGI 505 Verfahren Nr. 36³ und BGIA Arbeitsmappe Blatt Nr. 8183⁴ eignen sich zur Bestimmung von N-Nitroso-diethanolamin. Die Bestimmungsgrenze beträgt bei ortsfesten Messungen 0,02 µg/m³ und bei personengetragenen Messungen 0,08 µg/m³.

Messverfahren Nr. 3

Die Messverfahren nach BGI 505 Verfahren Nr. 62⁵ und BGIA Arbeitsmappe Blatt Nr. 8210 und 8220⁶ eignen sich zur Bestimmung von N-Nitroso-ethylphenylamin und N-Nitroso-methylphenylamin. Die Bestimmungsgrenze beträgt für beide N-Nitrosamine 0,05 µg/m³.

Analyse von N-Nitrosaminen in Materialproben

Zur Analyse von N-Nitrosaminen in Materialproben stehen folgende Verfahren zur Verfügung:

N-Nitroso-diethanolamin in Kühlschmieremulsionen:
BGIA Arbeitsmappe Blatt Nr. 7748/2⁷

N-Nitroso-morpholin in Kühlschmieremulsionen:
BGIA Arbeitsmappe Blatt Nr. 7748/3⁸

N-Nitrosamine in Korrosionsschutzfolien oder Korrosionsschutzpapieren:
BGIA Arbeitsmappe Blatt Nr. 8175⁹

Literatur zu Anlage 1 (Messung von N-Nitrosaminen)

- ¹ Verfahren zur Bestimmung von N-Nitrosaminen, In: BGI 505, Verfahren Nr. 23, Von den Berufsgenossenschaften anerkannte Analyseverfahren zur Feststellung der Konzentration krebserzeugender Arbeitsstoffe in der Luft in Arbeitsbereichen, Carl Heymanns Verlag, Köln
- ² N-Nitrosamine, In: BGIA-Arbeitsmappe, Messung von Gefahrstoffen, Blatt Nr. 8172, Erich Schmidt Verlag, Bielefeld
- ³ Verfahren zur Bestimmung von N-Nitrosodiethanolamin, In: BGI 505, Verfahren Nr. 36, Von den Berufsgenossenschaften anerkannte Analyseverfahren zur Feststellung der Konzentration krebserzeugender Arbeitsstoffe in der Luft in Arbeitsbereichen, Carl Heymanns Verlag, Köln
- ⁴ N-Nitrosodiethanolamin, In: BGIA-Arbeitsmappe, Messung von Gefahrstoffen, Blatt Nr. 8183, Erich Schmidt Verlag, Bielefeld
- ⁵ Verfahren zur Bestimmung von N-Nitrosomethylphenylamin und N-Nitrosoethylphenylamin, In: BGI 505, Verfahren Nr. 62, Von den Berufsgenossenschaften anerkannte Analyseverfahren zur Feststellung der Konzentration krebserzeugender Arbeitsstoffe in der Luft in Arbeitsbereichen, Carl Heymanns Verlag, Köln
- ⁶ N-Nitrosoethylphenylamin und N-Nitrosomethylphenylamin, In: BGIA-Arbeitsmappe, Messung von Gefahrstoffen, Blatt Nr. 8210 und 8220, Erich Schmidt Verlag, Bielefeld
- ⁷ Analyse von wassergemischten Kühlschmierstoffen, Teil 2: N-Nitrosodiethanolamin, In: BGIA-Arbeitsmappe, Messung von Gefahrstoffen, Blatt Nr. 7748/2, Erich Schmidt Verlag, Bielefeld
- ⁸ Analyse von wassergemischten Kühlschmierstoffen, Teil 3: Flüchtige Nitrosamine in Kühlschmierstoffen (NMOR), In: BGIA-Arbeitsmappe, Messung von Gefahrstoffen, Blatt Nr. 7748/3, Erich Schmidt Verlag, Bielefeld
- ⁹ N-Nitrosamine in Korrosionsschutzfolien oder Korrosionsschutzpapieren, In: BGIA-Arbeitsmappe, Messung von Gefahrstoffen, Blatt Nr. 8175, Erich Schmidt Verlag, Bielefeld

Anlage 2 zu TRGS 552

Ersatzstoffe und Ersatzverfahren für die Herstellung von Gummi-Produkten zur Reduzierung der Bildung von krebserzeugenden N-Nitrosaminen

1. Einleitung

Die hier zusammengestellten Listen der Gefahrstoffe und Ersatzstoffe stellen den augenblicklichen Stand der Technik dar und erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit, da sie einem steten Wandel unterworfen sind. Es muss für jeden einzelnen Anwendungsfall die Eignung überprüft werden. Besonders erschwert ist eine Substitution bei Sicherheitsteilen.

Die Gummiindustrie ist verpflichtet, ihren Kunden jede Änderung von Rezeptur und Verfahren mitzuteilen. Der Abnehmer muss für sich entscheiden, ob und in welchem Grade Erprobungen erforderlich sind.

Es ist davon auszugehen, dass im Bereich der Grundstoffindustrie weiter neue chemische Stoffsysteme erarbeitet werden, die nicht mehr zur N-Nitrosamin-Bildung führen können, ausschließlich nicht krebserzeugende Nitrosamine bilden oder die N-Nitrosamin-Bildung verringern. Ebenso wird in der Gummiindustrie stark daran gearbeitet, durch alle verfügbaren Maßnahmen die N-NitrosaminKonzentration laufend weiter zu senken.

2. Eigenschaften des Werkstoffs Gummi

Zum besseren Verständnis der Situation in der Gummiindustrie sowie der Möglichkeiten und Grenzen der vorgeschlagenen Maßnahmen sind zunächst einige Erläuterungen zur Eigenart des Werkstoffs Gummi erforderlich.

Der Werkstoff Gummi wird nach der Definition der DIN 7724 als elastomerer Werkstoff eingestuft. Wesentliche Merkmale sind eine sehr hohe Dehnfähigkeit, verbunden mit sehr geringer bleibender Dehnung (Entropieelastizität), sowie die Lage des Versprödungsbereiches in der Kälte (Kälterichtwertes) unter 0°C. Dieses Verhalten beruht auf den relativ geringen Kräftechselwirkungen zwischen den Makromolekülen (daher die Beweglichkeit der Moleküle) und dem Vorliegen eines hauptvalenzmäßig aufgebauten Netzwerks (dadurch die Stabilität des Werkstoffs). Die Netzstellen entstehen durch eine chemische Reaktion während des Fabrikationsprozesses unter Anwendung von Temperatur und Druck (Vulkanisation).

Im Gesamtsystem der Werkstoffe kommt dem elastomeren Werkstoff eine besondere Stellung zu insofern, als die harten Werkstoffe mit hohem Elastizitätsmodul wie z. B. die Metalle oder die verstärkten Thermoplaste als stabile Gerüstwerkstoffe eingesetzt werden. Dem Gummi als elastischem, weichem Werkstoff kommt ergänzend die Rolle zu, in Form von Dichtungen, Schläuchen, Keilriemen, Reifen u. ä. als flexibler Werkstoff eine Ausgleichsfunktion zu erfüllen. Aufgrund dieser Eigenart erweist er sich als unersetzlich im Gesamtkonzept einer Konstruktion.

Der in der Praxis eingesetzte Werkstoff baut sich aus einer Reihe von Bestandteilen

auf: neben dem Polymer (das die Grundlage darstellt), den aktiven Füllstoffen, Weichmachern, Alterungsschutzmitteln und Pigmenten spielt für die vorliegende Betrachtung das Vernetzungssystem die entscheidende Rolle, eine Kombination von Stoffen, die oben genannte Vernetzungsreaktion bewirken. Nach der bisherigen Verfahrensweise sind in diesem System Stoffe -sogenannte Beschleuniger- enthalten, die in vielen Fällen in ihrer Struktur sekundäre Amine vorgebildet enthalten. Diese werden dann im Laufe der Reaktion freigesetzt und können in weiteren Reaktionsschritten mit nitrosierenden Agenzien N-Nitrosamine bilden. Über den Bildungsmechanismus von N-Nitrosaminen im Werkstoff und in der Luft liegen bisher trotz zahlreicher Untersuchungen nur begrenzte Erkenntnisse vor, so dass die Voraussage für das Auftreten von N-Nitrosaminen auch heute noch unsicher ist.

Es geht in diesem Zusammenhang nicht darum, einzelne Stoffe einfach zu ersetzen, sondern es muss in der Regel das bestehende Stoffsystem mehr oder weniger umgestaltet werden, wobei einzelne oder mehrere Stoffe ausgetauscht werden. Die Frage nach Ersatzstoffen ist hier so zu stellen, dass es gilt, ein bestehendes Vernetzungssystem durch ein neues zu ersetzen, das -bei möglichst weitgehender Einhaltung des physikalischen Niveaus und der Alterungsbeständigkeit eines Werkstoffs - mit Komponenten ohne sekundäre Amine (oder mit sekundären Aminen, deren N-Nitrosamine nicht krebserzeugend sind) arbeitet.

Formal sind hier vier verschiedene Situationen denkbar:

- I Ersatz einer Substanz in einer Rezeptur durch eine andere im Verhältnis 1:1 unter Beibehaltung der Produkteigenschaften
- II Ersatz von Substanzen unter Veränderung der Rezeptur unter Beibehaltung der Produkteigenschaften
- III Ersatz von Substanzen unter Veränderung der Rezeptur, ohne dass die ursprünglichen Produkteigenschaften erreicht, aber die Mindestanforderungen erfüllt werden
- IV Nach dem Stand der Technik können weder durch Ersatzstoffe noch durch Rezepturänderungen die Mindestanforderungen an die Produkteigenschaften erreicht werden.

3. Stand der Technik bei Gefahrstoffen, Ersatzstoffen und Inhibitoren

3.1 Gefahrstoffe

Die unter dem Gesichtspunkt der möglichen Bildung von nitrosierbaren Stoffen zur Debatte stehenden Stoffgruppen und Einzelstoffe sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Je nach den jeweils notwendigen Produkteigenschaften kann ein Ersatz mehr oder weniger erfolgreich sein. Deshalb ist in einigen Fällen eine Mehrfachklassifizierung (mehrere x) notwendig.

Sulfenamide (Gruppe 1)

Hier sollten in erster Linie 2-Morpholin-benzothiazol-sulfenamid (MBS) und N,N-Diisopropyl-2-benzothiazol-sulfenamid (DIBS) durch andere Sulfenamide (vgl. Tabelle 2, Gruppe E1) in Kombination mit Verzögerern oder sonstigen Zweit-

beschleunigern ersetzt werden.

Allerdings hat sich MBS noch nicht in allen Fällen austauschen lassen, insbesondere bei Anwendungen, die Hitzebeständigkeit und dynamische Beständigkeit erfordern (z. B. bestimmte Motorlagerungselemente). Bei einzelnen Anwendungen lassen sich jedoch diese Anforderungen durch die Verwendung einer Kombination von CBS bzw. TBBS mit 1,6-Bis(N,N-dibenzyl-thiocarbamoyl-dithio)hexan (BDBzTH) erreichen.

Im Falle von 2-Morpholin-dithiobenzothiazol (MBSS) liegen aufgrund spezialisierter Verwendung zu wenige Kenntnisse vor, um eine Einstufung vorzunehmen.

Für die Produkte N-Oxydiethylen-thiocarbamoyl-N-oxydiethylen-sulfenamid (OTOS) und N-Oxydiethylen-thiocarbamoyl-N-tert-butyl-sulfenamid (OTTBS) gelten entsprechende Gesichtspunkte wie bei den Sulfenamiden, was die Beanspruchung und die Einsatzfälle anbetrifft. In Spezialfällen (Hitzeeinwirkung, dynamische Beanspruchung) ist hier ein Ersatz noch nicht möglich. Hier ist anzumerken, dass inzwischen OTOS selbst vom Hersteller als krebserzeugend eingestuft wurde.

Dithiocarbamate (Gruppe 2) / Thiurame (Gruppe 3)

Wir haben es hier mit einer großen Anzahl von Stoffen zu tun, die alle sekundäre Amine strukturell vorgebildet enthalten. Für normale Beanspruchungen bieten sich hier eine Reihe von Ersatzstoffen an, wie z. B. Zink-dibenzyl-dithiocarbamat (ZBEC), Zink-(4-methylpiperazino)-dithiocarbamat (ZMP), Di-isononyl-dithiocarbamate (alle Gruppe E2), Dithiophosphate (E8), Guanidine (E6), Xanthogenate, Polyxanthogenat (beide E9), Silane und Diammindiisocyanato-zink (E10).

Hier ist speziell darauf hinzuweisen, dass die Dithiocarbamate immer nur als Bestandteile eines Vernetzungssystems auftreten, so dass deshalb eine Einzelbewertung nur eingeschränkt in Frage kommt.

Einen Sonderfall stellen die Nickel-dithiocarbamate dar, die noch als Ozonschutzmittel in dynamisch beanspruchten Spezialkautschuken eingesetzt werden. Ein Ersatz dieser Produkte durch andere, allgemeiner anwendbare Ozonschutzmittel ist nur schwer möglich (Anmerkung: lösliche Nickelsalze sind als „Krebserzeugend, Kategorie 1“ eingestuft worden).

Als zumindest verwandte Ersatzprodukte für die gängigen Thiurame wie Tetramethylthiuram-disulfid (TMTD) kommen das Tetrabenzylthiuram-disulfid (TBzTD), das Tetraisobutylthiuram-disulfid (TiBTD) oder das Bis(4-methylpiperazino)-thiuram-disulfid (MPT) in Frage (E3), die aber wegen ihrer besonderen Molekülgröße nicht als einfacher Ersatz angesehen werden können. Entscheidende Gesichtspunkte sind hier die Hitzebeständigkeit und der niedrige Druckverformungsrest des Werkstoffes, immer in Verbindung mit einer günstigen technologischen Verarbeitbarkeit der Rohmischung.

Schwefeldonor (Gruppe 4)

Als Ersatz für das N,N'-Dithiodimorpholin (DTDM) kommt lediglich das Caprolactamdisulfid (CDS) in Frage (E4).

3.2 Ersatzstoffe

Die unter dem Gesichtspunkt des Austausches von Gefahrstoffen (Tabelle 1) möglichen Ersatzstoffe sind in Tabelle 2 genannt und teilweise bereits in Abschnitt 3.1 erwähnt.

Zusätzliche Kommentare:

Dithiocarbamate (Gruppe E2) / Thiurame (Gruppe E3)

Fragen zur Kanzerogenität des N-Nitroso-4-methylpiperazins (NMPz) und des N-Nitroso-diisobutylamins (NDiBA) sind noch nicht abschließend geklärt. Arbeiten zur Kanzerogenität des N-Nitroso-diisononylamins (NDiNA) liegen noch nicht vor. Bei Verwendung dieser Produkte ist nach heutigem Wissensstand zu erwarten, dass für die Beschäftigten ein geringeres gesundheitliches Risiko besteht.

Thiazole (Gruppe E5)

Thiazole als eine der wichtigsten Beschleunigergruppen und die genannten Verbindungen können als Grundlage für Ersatzsysteme gelten.

Guanidine (Gruppe E6)

Diese Stoffklasse ist als Zweitbeschleunigerklasse sehr wichtig. Problematisch ist die mögliche Freisetzung von primären aromatischen Aminen.

Thioharnstoffe (Gruppe E7)

Prinzipiell sind die Thioharnstoffe kein Ersatz für die Gefahrstoffe der Tabelle 1. Sie können jedoch als Zusätze in Ersatzsystemen eine Wirkung haben. Das toxikologische Profil der Thioharnstoffe ist nicht ausreichend abgesichert. 2-Mercapto-imidazolin (ETU) selbst gilt als teratogene Substanz. Bei den übrigen ist Senfölbildung (d.h. Bildung von organischen Isothiocyanaten) möglich.

Thiophosphate (Gruppe E8)

Vertreter dieser Stoffklasse können einzelne Dithiocarbamate ersetzen. Mehrere Dithiocarbamate können nicht allein durch Thiophosphate ersetzt werden. Als Sekundärbeschleuniger in Verbindung mit Thiazolen oder Sulfenamiden können jedoch Thiophosphate manche Dithiocarbamate oder Thiurame ersetzen. Langkettige Dithiophosphate sollten bevorzugt werden, weil damit mögliche flüchtige Zersetzungsprodukte vermieden werden können.

Xanthogenate (Gruppe E9)

Beim Aufbau von Ersatzsystemen spielt das Polyxanthogenat (AS 100) eine Rolle, bedarf aber der Zusatz-Aktivierung.

Weitere Produkte (Gruppe E10)

Wie die Thiophosphate kann auch Diammindisocyanato-zink (Geniplex A) als Ersatz für individuelle Dithiocarbamate benutzt werden.

3-Methyl-thiazolidin-thion-2 (Vulkacit CRV) ist ein spezieller Ersatz für ETU in Polychloropren.

1,6-Bis(N,N-dibenzyl-thiocarbamoyl-dithio)hexan (BDBzTH) ist ein bifunktionaler Vernetzer zur Vermeidung der Reversion. Seine Wirkung beruht auf dem Einbau thermodynamisch stabiler, flexibler Hybridnetzstellen. Zusätzlich kann BDBzTH auch als scorchsicherer Zweitbeschleuniger eingesetzt werden.

Hexamethylentetramin (HMT) wird üblicherweise als Formaldehyd-Spender für Haftsysteme eingesetzt, hat aber auch Wirkung als Zweitbeschleuniger. Die Vernetzung mit Phenolharzen erfolgt nach einem anderen Mechanismus. Der Mischungsaufbau ist diesem System anzupassen. Die Vulkanisation erfolgt üblicherweise bei höheren Temperaturen als die Schwefelvernetzung und führt zu Produkten mit guten thermischen, aber begrenzten dynamischen Eigenschaften.

Peroxide (Gruppe E11)

Da Peroxide einem völlig anderen Vernetzungsmechanismus gehorchen, ist auch der Mischungsaufbau dem der Schwefelvernetzung nur bedingt vergleichbar. Deshalb ist bei ihrem Einsatz immer eine Neuentwicklung notwendig. Die Vulkanisation sollte unter Sauerstoffausschluss erfolgen. Die erreichbaren Vulkanisationseigenschaften sind in Bezug auf Festigkeit, Bruchdehnung, Einreißfestigkeit und dynamischen Eigenschaften denen der Schwefelvernetzung unterlegen, in Bezug auf thermische Beständigkeit jedoch überlegen.

3.3 Inhibitoren

3.3.1 NO_x-Fänger

Die hauptsächlich bekannt gewordenen Verbindungen dieses Typs („NO_x-Inhibitoren“) sind Ascorbinsäure (Vitamin C), α -Tocopherol (Vitamin E) und Harnstoff.

Versuche mit Ascorbinsäure sind wegen der Temperatur- und Oxidationsempfindlichkeit des Stoffes frühzeitig eingestellt worden. Stabilisierte Derivate der Ascorbinsäure, z. B. Ascorbylpalmitat, erweisen sich als wenig wirkungsvoll.

Die Wirkung von α -Tocopherol ist nach bisheriger Kenntnis auf Mischungen, die Ruß enthalten, begrenzt. Allerdings müssen Mischungstechnisch aufwändigere Maßnahmen beachtet werden.

Harnstoff könnte wie primäre Amine in Konkurrenz zu den sekundären Aminen bei der Nitrosierung treten. Es liegen noch nicht genügend Erfahrungen für eine Beurteilung vor.

NO_x-Fänger wirken nur im Gummi selbst; austretende sekundäre Amine können in der Gasphase mit nitrosierenden Agenzien schnell zu N-Nitrosaminen reagieren.

3.3.2 Amin-Fänger

Amin-Fänger („Amin-Inhibitoren“) haben den Vorteil, die bei der Vulkanisation freigesetzten Amine zu binden, damit die Bildung der entsprechenden N-Nitrosamine zu verhindern bzw. zu reduzieren und somit auch N-Nitrosamin-Emissionen aus dem Vulkanisat in starkem Maße zu vermindern. Ihr Einsatz hat sich im Bereich der

Vulkanisationspressen in vielen Fällen als wirksam erwiesen und darüber hinaus, im Gegensatz zu den NO_x-Fängern, auch in nachgeschalteten Produktions- und Lagerbereichen sowie beim Kunden.

Die Bindung der freigesetzten Amine wird durch den Einsatz blockierter Isocyanate unter Bildung der entsprechenden Harnstoffderivate erreicht. Eine Reihe kommerzieller Produkte steht hierfür zur Verfügung. Diese nicht toxischen Verbindungen sind beim Mischprozess weitestgehend stabil und spalten bei der Vulkanisation -in Umkehrung ihrer Bildungsreaktion- die für die Aminbindung notwendigen, sehr reaktiven Isocyanate ab. Nicht umgesetzte (toxische) Isocyanate werden beim Abkühlen der Vulkanisate wieder in die blockierte Form überführt, so dass keine Gefährdung der Beschäftigten besteht.

Insbesondere bei rußgefüllten Mischungen kann mit dieser Vorgehensweise eine fast vollständige Reduzierung der Amin- bzw. N-Nitrosamin-Emissionen erreicht werden. Langjährig bewährte Vulkanisationssysteme können auch weiterhin beibehalten werden. Der Einsatz blockierter Isocyanate ist immer dann sinnvoll, wenn noch keine vom Kunden akzeptierte technische Lösung auf Basis N-nitrosaminfreier Vernetzersysteme existiert.

4. Mögliche Grenzen des Ersatzstoff-Einsatzes

Mit den beschriebenen und weiteren Ersatzstoffen und Ersatzverfahren zur Reduzierung der Bildung von krebserzeugenden N-Nitrosaminen ist eine für den Arbeitsschutz positive Entwicklung in Gang gekommen, die aber gleichzeitig auch mit bestimmten Problemen behaftet ist.

Es erweist sich als besonders schwierig, die Fälle zu charakterisieren, bei denen zur Zeit ein vollständiger Ersatz noch nicht möglich ist. Es sind an charakteristischen Mischungen Gegenüberstellungen vorgenommen worden, die anhand des physikalischen Niveaus zeigen, dass durch Umstellung das gewünschte Niveau noch nicht erreicht werden konnte. Physikalische Daten geben das Verhalten nicht ausreichend wieder. Entscheidend sind die Ergebnisse auf dem Prüfstand und das Praxisverhalten.

Kundenanforderungen an den Artikel können oft nicht vollständig erfüllt werden oder die Funktion des Artikels ist beeinträchtigt. Dies betrifft im Wesentlichen Alterungsbeständigkeit, Druckverformungsrest und dynamische Tüchtigkeit sowie weitere Spezialanforderungen.

Weitere Hinderungsgründe für Rezepturumstellungen können Anforderungen bezüglich Lebensmittel- und Trinkwasseranwendungen sein. Mischungen sind hier bisher nur für sehr spezifische Fälle optimiert. Ersatzstoffe sind häufig noch gar nicht für Lebensmittelbedarfsgegenstände zugelassen.

Tabelle 1: Gefahrstoffe mit technischer Bedeutung, die krebserzeugende N-Nitrosamine der Kat. 1 und 2 bilden können

	Stoffname	Internat. Abkürzung	CAS Nr.	EINECS Nr.	gebildete N-Nitros- amine	Ersatz-Empfehlungen			
						I 1:1 ohne Einbuße	II neue ohne Einbußen	III neue mit Einbußen	IV Kein Ersatz
1.	- Sulfenamide -								
1.1	N,N-Diisopropyl-2-benzothiazol-sulfenamid	DIBS	95-29-4	202-407-0	NDiPA		x		
1.2	2-Morpholin-benzothiazol-sulfenamid	MBS	102-77-2	203-052-4	NMOR		x		x
1.3	2-Morpholin-dithiobenzothiazol	MBSS	95-32-9	202-410-7	NMOR				*)
1.4	N-Oxydiethylen-thiocarbamoyl-N-oxydiethylen-sulfenamid	OTOS	13752-51-7	237-335-9	NMOR				x
1.5	N-Oxydiethylen-thiocarbamoyl-N-tert-butyl-sulfenamid	OTTBS	68310-86-1	269-740-1	NMOR				x
2.	- Dithiocarbamate -								
2.1	Kupfer-dimethyl-dithiocarbamat	CDMC	137-29-1	205-287-8	NDMA		x		
2.2	Nickel-dimethyl-dithiocarbamat	NDMC	15521-65-0	239-560-8	NDMA			x	
2.3	Nickel-di-n-butyl-dithiocarbamat	NDBC	13927-77-0	237-696-2	NDBA			x	
2.4	Tellur-diethyl-dithiocarbamat	TDEC	20941-65-5	244-121-9	NDEA			x	
2.5	Zink-pentamethylen-dithiocarbamat	Z5MC	13878-54-1	237-643-3	NPIP		x		
2.6	Zink-dibutyl-dithiocarbamat	ZDBC	136-23-2	205-232-8	NDBA	x	x		
2.7	Zink-diethyl-dithiocarbamat	ZDEC	14324-55-1	238-270-9	NDEA	x	x		
2.8	Zink-ethylphenyl-dithiocarbamat	ZEPC	14634-93-6	237-677-1	NEPhA		x		
2.9	Zink-dimethyl-dithiocarbamat	ZDMC	137-30-4	205-288-3	NDMA	x	x		

x = Mehrfachnennungen erfolgen, wenn Anforderungen verschiedener Anwendungsgebiete unterschiedlich beurteilt werden.

*) = keine Kenntnisse vorhanden

NDBA = N-Nitroso-di-n-butylamin

NDEA = N-Nitroso-diethylamin

NDMA = N-Nitroso-dimethylamin

NEPhA = N-Nitroso-ethylphenylamin

NDiPA = N-Nitroso-diisopropylamin

NMOR = N-Nitroso-morpholin

NPIP = N-Nitroso-piperidin

Tabelle 1: Gefahrstoffe mit technischer Bedeutung, die krebserzeugende N-Nitrosamine der Kat. 1 und 2 bilden können (Fortsetzung)

	Stoffname	Internat. Abkürzung	CAS Nr.	EINECS Nr.	gebildete N-Nitros- amine	Ersatz-Empfehlungen			
						I 1:1 ohne Einbuße	II neue ohne Einbußen	III neue mit Einbußen	IV Kein Ersatz
3.	- Thiurame -								
3.1	Dipentamethylthiuram-hexasulfid	DPTT (DPTH)	120-54-7	204-406-0	NPIP			x	
3.2	Dimethyldiphenyl-thiuram-disulfid	MPhTD	53880-86-7	258-835-3	NMPhA		x		
3.3	Tetraethyl-thiuram-disulfid	TETD	97-77-8	202-607-8	NDEA	x			
3.4	Tetramethyl-thiuram-disulfid	TMTD	137-26-8	205-286-2	NDMA		x		x
3.5	Tetramethyl-thiuram-monosulfid	TMTM	97-74-5	202-605-7	NDMA		x		x
4.	- Schwefeldonor -								
4.1	N,N'-Dithiodimorpholin	DTDM	103-34-4	203-103-0	NMOR			x	

x = Mehrfachnennungen erfolgen, wenn Anforderungen verschiedener Anwendungsgebiete unterschiedlich beurteilt werden.

NDEA = N-Nitroso-diethylamin
 NDMA = N-Nitroso-dimethylamin
 NMOR = N-Nitroso-morpholin
 NMPhA = N-Nitroso-methylphenylamin
 NPIP = N-Nitroso-piperidin

Tabelle 2: Ersatzstoffe für die in Tabelle 1 genannten Gefahrstoffe

	Stoffname	Internat. Abkürzung	CAS Nr.	EINECS Nr.	mögliche N-Nitrosamine	Bemerkungen zum Produkt
E1.	- Sulfenamide -					
E1.1	N-Cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfenamid	CBS	95-33-0	202-411-2	-	-
E1.2	N,N-Dicyclohexyl-2-benzothiazol-sulfenamid	DCBS	4979-32-2	225-625-8	NDCHA	N-Nitrosamin nicht krebserzeugend*
E1.3	N-tert-Butyl-2-benzothiazol-sulfenamid	TBBS	95-31-8	202-409-2	-	
E1.4	N-tert-Butyl-bis(2-benzothiazol-sulfenamid)	TBSI	3741-80-8		-	
E2.	- Dithiocarbamate -					
E2.1	Zink-dibenzyl-dithiocarbamat	ZBEC	14726-36-4	238-778-0	NDBzA	N-Nitrosamin nicht krebserzeugend*
E2.2	Zink-(4-methylpiperazino)-dithiocarbamat	ZMP	55518-81-5		NMPz	Kanzerogenitätsbewertung steht aus
E2.3	Zink-diisononyl-dithiocarbamat		84604-96-6	283-381-8	NDiNA	Arbestab Z; Kanzerogenitätsbewertung steht aus
E3.	- Thiurame -					
E3.1	Bis(4-methylpiperazino)-thiuram-disulfid	MPT	20231-01-0		NMPz	Kanzerogenitätsbewertung steht aus
E3.2	Tetrabenzyl-thiuram-disulfid	TBzTD	10591-85-2	404-310-0	NDBzA	N-Nitrosamin nicht krebserzeugend*
E3.3	Tetraisobutyl-thiuram-disulfid	TiBTD	3064-73-1	221-312-5	NDiBA	Kanzerogenitätsbewertung steht aus
E4.	- Schwefeldonor -					
E4.1	Caprolactam-disulfid	CDS	23847-08-7	245-910-0	-	

* siehe TRGS 552 Nummer 1 Abs. 2

NDBzA = N-Nitroso-dibenzylamin

NMPz = N-Nitroso-4-methylpiperazin

NDCHA = N-Nitroso-dicyclohexylamin

NDiNA = N-Nitroso-diisononylamin

NDiBA = N-Nitroso-diisobutylamin

Die in der Spalte „Bemerkungen zum Produkt“ erwähnten Kanzerogenitätsbewertungen beziehen sich auf das jeweils gebildete N-Nitrosamin

Tabelle 2: Ersatzstoffe für die in Tabelle 1 genannten Gefahrstoffe (Fortsetzung)

	Stoffname	Internat. Abkürzung	CAS Nr.	EINECS Nr.	mögliche N-Nitrosamine	Bemerkungen zum Produkt
E5.	- Thiazole -					
E5.1	2-Mercapto-benzothiazol	MBT	149-30-4	205-736-8	-	
E5.2	Dibenzothiazol-disulfid	MBTS	120-78-5	204-424-9	-	
E5.3	Zink-2-mercapto-benzothiazol	ZMBT	155-04-4	205-840-3	-	
E5.4	2(2',4'-Dinitrophenylthio)benzothiazol		4230-91-5	224-183-3	-	setzt NOx-Verbindungen frei, die Amine nitrosieren können
E6.	- Guanidine -					
E6.1	N,N'-Diphenylguanidin	DPG	102-06-7	203-002-1	-	kann Anilin freisetzen
E7.	- Thioharnstoffe -					
E7.1	Di-n-butyl-thioharnstoff	DBTU	109-46-6	203-674-6	-	evtl. Senfölbildung bei der Vulkanisation möglich
E7.2	Diethyl-thioharnstoff	DETU	105-55-5	203-307-5	-	evtl. Senfölbildung bei der Vulkanisation möglich
E7.3	Diphenyl-thioharnstoff	DPTU	102-08-09	203-004-2	-	evtl. Senfölbildung bei der Vulkanisation möglich
E8.	- Thiophosphate -					
E8.1	Zink-O,O-di-n-butyl-dithiophosphat	ZBPD	6990-43-8	230-257-6	-	kurzkettiges Dithiophosphat
E8.2	Zink-O-butyl-O-hexyl-dithiophosphat		68413-49-0	270-221-7	-	langkettiges Dithiophosphat, bevorzugt
E8.3	Zink-O,O-diisooctyl-dithiophosphat	ZOPD				langkettiges Dithiophosphat, bevorzugt
E8.4	Dodecylammonium-diisooctyl-dithiophosphat	AOPD				langkettiges Dithiophosphat, bevorzugt
E9.	- Xanthogenate -					
E9.1	Zink-O,O'-diisopropyl-bisxanthogenat		1000-90-4	213-680-0	-	Robac ZIX
E9.2	Polyxanthogenat		69303-50-0		-	Robac AS 100

Tabelle 2: Ersatzstoffe für die in Tabelle 1 genannten Gefahrstoffe (Fortsetzung)

	Stoffname	Internat. Abkürzung	CAS Nr.	EINECS Nr.	mögliche N-Nitrosamine	Bemerkungen zum Produkt
E10.	- Weitere Produkte -					
E10.1	Diammindisocyanato-zink		122012-52-6	401-610-3	-	Geniplex A; kann einzelne Dithiocarbamate ersetzen
E10.2	3-Methyl-thiazolidin-thion-2		1908-87-8	217-614-1	-	Vulkacit CRV; spezieller Ersatz für ETU in CR
E10.3	Hexamethylentetramin	HMT	100-97-0	202-905-8	-	bildet Formaldehyd
E10.4	Octylphenolresol		26678-93-3		-	Anwendung der Phenolharz-Vernetzung erfordert einen angepassten Mischungsaufbau
E10.5	Hexamethylen-1,6-bis(thiosulfat)-dinatrium, Dihydrat	HTS	5719-73-3	401-320-7	-	Hybrid-Vernetzer neben Schwefelvernetzungen
E10.6	1,3-Bis(citraconimidomethyl)-benzol	BCI-MX	11946-56-5		-	Reversions-Stabilisator, der kompensatorisch vernetzt, für die Gesamtvernetzung eingeplant werden kann
E10.7	1,6-Bis(N,N-dibenzyl-thiocarbamoyl-dithio)-hexan	BDBzTH	151900-44-6		-	reversionsstabiler Vernetzer, Wirkung durch die Bildung thermostabiler, flexibler Carbasulfan-netzstellen
E11.	- Peroxide -					
E11.1	Dicumylperoxid	DCP	80-43-3	201-279-3		Anwendung begrenzt durch spezifisch andere
E11.2	tert-Butylcumylperoxid	TBCP	3457-61-2	222-389-8	-	erreichbare Gummi-Eigenschaften sowie durch
E11.3	Di-tert-butylperoxid	DTBP	110-05-4	203-733-6	-	spezielle Verarbeitungsbedingungen
E11.4	Bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzol		25155-25-3	246-678-3	-	
E11.5	2,5-(tert-Butylperoxy)-2,5-dimethylhexan		78-63-7	201-128-1	-	
E11.6	1,1-Di(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan		6731-36-8	229-782-3	-	
E11.7	Dibenzoylperoxid	DBP	94-36-0	202-327-6	-	
E11.8	Bis(2,4-dichlorobenzoyl)peroxid		133-14-2	205-094-9	-	
E11.9	4,4-Bis-(tert-butylperoxy)-butylvalerat		995-33-5	213-626-6	-	
E11.10	2,5-(tert-Butylperoxy)-2,5-dimethylhexin-3		1068-27-5	213-944-5	-	
E11.11	tert-Butylperoxybenzoat	TBPB	614-45-9		-	

Anlage 3 zu TRGS 552

Atemschutz gegen N-Nitrosamine

Der „Leitfaden für den Einsatz von Atemschutzgeräten gegen Nitrosamine“¹ gibt eine praxisnahe Anleitung für Unternehmer und Beschäftigte dort, wo es im gewerblichen Bereich nach dem Stand der Technik unvermeidbar zur Exposition durch N-Nitrosamine kommt. Hiernach wird gegen gas- oder dampfförmig auftretende N-Nitrosamine die Filterung der Atemluft mit einem Gasfilter Typ A empfohlen. Treten zusätzlich Partikeln bzw. feste Aerosole in Verbindung mit gasförmigen N-Nitrosaminen auf, muss ein Kombinationsfilter vom Typ A(1,2,3)P2 bzw. A(1,2,3)P3 eingesetzt werden. Gegen flüssige Aerosole muss das Filter die entsprechende Eignung aufweisen. A(1,2,3)P1-Filter dürfen nicht gegen krebserzeugende Stoffe und Tröpfchenaerosole angewandt werden. In Abhängigkeit von der am Arbeitsplatz herrschenden Konzentration des Schadstoffes, ausgedrückt durch das Vielfache der Konzentration, die bei Einhaltung des Standes der Technik erreicht werden kann, eignen sich Halbmasken, Vollmasken, Mundstückgarnituren oder gebläseunterstützte Masken als Atemanschluss^{1,2}. Atemschutzhelme oder -hauben mit Filtern und Gebläse sollen gegen krebserzeugende Stoffe nicht ohne Warneinrichtung verwendet werden.

Gas- und kombiniert filtrierende Halbmasken mit Ein- und Ausatemventil bieten erhöhten Tragekomfort durch die geringe Gewichtsbelastung. Gegen N-Nitrosamine eignen sich die Typen FFA(1,2) bzw. FFA(1,2)P(2,3)S(L). Masken des Typs FFA(1,2)P1 sind gegen krebserzeugende Stoffe und Tröpfchenaerosole nicht zulässig.

Die Feststellung der Erschöpfung von Atemschutzfiltern ist aufgrund verschiedenster Parameter, wie z. B. der Arbeitsschwere, den klimatischen Bedingungen und dem Zusammenwirken verschiedener Gefahrstoffe, sehr komplex und wird ausführlich im „Leitfaden für den Einsatz von Atemschutzgeräten gegen Nitrosamine“¹ behandelt.

Isoliergeräte können die Beschäftigten sicher schützen. Sie müssen verwendet werden, wenn Sauerstoffmangel vorliegt, die Art und Konzentration der Schadstoffe nicht hinreichend genau bekannt ist, Arbeit in schadstoffhaltiger Atmosphäre in engen Räumen, Gängen und Behältern geleistet wird oder die Schadstoffkonzentration so hoch ist, dass Filtergeräte als Schutz nicht ausreichen. Frei tragbare Isoliergeräte ermöglichen die freie Beweglichkeit des Gerätträgers, sind aber aufgrund des begrenzten Atemluftvorrates für länger andauernde Arbeiten nicht geeignet und stellen zudem eine hohe Gewichtsbelastung für den Gerätträger dar. Nicht frei tragbare Isoliergeräte werden für stationäre Arbeiten eingesetzt; sie dürfen aber nur verwendet werden, wenn der Rückzug aus dem Gefahrenbereich nicht gefährdet ist. Die mit Überdruck arbeitenden offenen Systeme (Haube oder Helm) ohne Warneinrichtung bei Unterschreiten des Mindestvolumenstroms der zugeführten Druckluft dürfen nicht gegen N-Nitrosamine eingesetzt werden. Druckluft-Schlauch- und Behältergeräte, jeweils mit Vollmaske und Lungenautomat, sowie sämtliche Isoliergeräte mit Mundstückgarnitur können generell angewandt werden.

Literatur zu Anlage 3 (Atemschutz gegen N-Nitrosamine)

- ¹ P. Paszkiewicz, Leitfaden für den Einsatz von Atemschutzgeräten gegen Nitrosamine, Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft, 57, S. 27-30 (1997)
- ² BGR 190, Benutzung von Atemschutzgeräten, HVBG, St. Augustin (2004)