

Freisetzung aromatischer Amine aus Rohteerproben bei Temperaturen von 220 bis 240 °C

N. Lichtenstein, K. Quellmalz, M. Bernards

Zusammenfassung Berufsbedingte Krebserkrankungen durch aromatische Amine haben lange Latenzzeiten. Daher muss in Berufskrankheiten-Ermittlungsverfahren bei Versicherten aus dem Baugewerbe recherchiert werden, ob Exposition gegenüber Teerprodukten bestand, die bis in die 1970er Jahre bei Dachdeckerarbeiten und im Straßenbau verwendet wurden und als krebserzeugend eingestufte Amine wie z. B. 2-Naphthylamin enthielten. Expositionsdaten aus dieser Zeit liegen so gut wie nicht vor. Daher sollte in Laborversuchen festgestellt werden, ob und in welcher Größenordnung bei der Heißverarbeitung von Teerproben aromatische Amine freigesetzt werden. Dazu wurden auf 220 bis 240 °C erhitzte Rohteerproben in einer Apparatur mit Stickstoff bzw. synthetischer Luft überströmt und die freigesetzten Amine aufgefangen und analysiert. Unter diesen Bedingungen konnte die Freisetzung von aromatischen Aminen eindeutig nachgewiesen werden. Bei zweistündiger Versuchsdauer wurden bis zu 3 % des in der Teerprobe enthaltenen *o*-Toluidins und ca. 0,1 % des 2-Naphthylamins freigesetzt. Luftsauerstoff hatte keinen erkennbaren Einfluss auf die Mengen der freigesetzten Amine.

Release of aromatic amines from crude tar samples at temperatures of 220 to 240 °C

Abstract Occupation-related cancer due to aromatic amines has a long latency period. In investigation proceedings for occupational diseases for insured persons in the construction industry, it is essential to ascertain whether there was exposure to tar products used until the Seventies in roofing work and road construction and containing amines classified as carcinogenic, e.g. 2-naphthylamine. There are practically no exposure data from this period. Laboratory tests have therefore been conducted to determine whether and on what scale aromatic amines are released during the processing of hot tar samples. To this end, crude tar samples heated to 220 to 240 °C in an apparatus were exposed to a flow of nitrogen or synthetic air and the released amines intercepted and analysed. Under these conditions the release of aromatic amines was clearly demonstrated. In a test lasting two hours, up to 3% of the *o*-toluidine and approximately 0.1% of the 2-naphthylamine contained in the tar sample were released. Atmospheric oxygen had no obvious effect on the quantities of amines released.

1 Einleitung

Bestimmte aromatische Amine können beim Menschen erwiesenermaßen Krebserkrankungen, insbesondere Harnblasenkrebs, hervorrufen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stuft die Amine Benzidin, 4-Aminobiphenyl, 2-Naphthylamin, 4-Chlor-*o*-toluidin und *o*-Toluidin entsprechend als K1 ein [1]. Nach dem Globally Harmonized System (GHS) sowie der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 905 liegt für die vier erstgenannten Stoffe auch eine legale K1-Einstufung vor [2; 3]. Von 2-Naphthylamin und *o*-Tolui-

din ist bekannt, dass sie im Steinkohlenrohteer und verschiedenen hieraus gewonnenen Destillationsfraktionen vorkommen [4].

Da die Latenzzeiten für die genannten Krebserkrankungen bis zu einigen Jahrzehnten betragen können und im Straßenbau und bei Dachdeckerarbeiten bis in die 1970er Jahre zumindest noch teilweise Teerprodukte heiß verarbeitet wurden, stellt sich in Berufskrankheiten-Ermittlungsverfahren häufig die Frage, ob bei den Versicherten eine Exposition gegenüber den genannten aromatischen Aminen vorgelegen hat. Ergebnisse von Luftkonzentrationsmessungen aus dieser Zeit liegen nicht vor. Daher ist nicht eindeutig belegt, ob eine Freisetzung der Amine aus Teerprodukten bei den üblichen Verarbeitungstemperaturen überhaupt möglich und wie groß gegebenenfalls die Menge der freigesetzten Stoffe ist. Hierüber sollten Laborversuche Aufschluss geben.

Da die genaue Zusammensetzung der in der Vergangenheit in verschiedenen Bereichen heiß verarbeiteten Teerprodukte nicht bekannt ist und somit auch keine Aussage zu deren Amingehalten gemacht werden kann, wählte man für die Laboruntersuchungen Rohteerproben aus, die eine prinzipielle Aussage über die Freisetzung der Amine erlauben sollten.

2 Versuche und Analytik

Die Untersuchungen wurden an zwei unterschiedlichen typischen Steinkohlen-Rohteerproben (CAS-Nr. 65996-89-6) vorgenommen. Im ersten Schritt wurde in den Originalproben der Gehalt an *o*-Toluidin und 2-Naphthylamin bestimmt. Im zweiten Schritt erfolgten Versuche zur Freisetzung der Amine.

2.1 Aufarbeitung der Originalproben

Ca. 250 mg der Teerprobe wurden in 25 ml Dichlormethan aufgenommen und 30 min im Ultraschallbad behandelt. 5 ml dieser Lösung wurden mit 5 ml Dichlormethan verdünnt und zweimal mit 10 ml 0,1-molarer Salzsäure ausgeschüttelt. Zur Verbesserung der Phasentrennung wurde zentrifugiert. Die abgetrennte Säurephase wurde mit Natronlauge alkalisch gestellt und zweimal mit 5 ml Toluol ausgeschüttelt.

Die zwei Toluolphasen wurden getrennt aufgefangen, mit Natriumsulfat getrocknet, in 5-ml-Kolben mit internem Standard versetzt und auf 5 ml aufgefüllt. Hiervon wurde jeweils 1 ml abgenommen, mit 20 µl Heptafluorbuttersäureanhydrid derivatisiert und anschließend mit 50 µl Ethanol versetzt. Diese Lösungen wurden, wie weiter unten beschrieben, mittels Gaschromatografie/Massenspektrometrie (GC/MS) analysiert. Die in den beiden Toluolphasen bestimmten Massen an Aminen wurden zur Gehaltsbestimmung addiert. Die Massen der in der zweiten Toluolphase enthaltenen Amine betrug jeweils ca. 10 % bezogen auf die erste Phase.

Dr. rer. nat. Norbert Lichtenstein, Dipl.-Ing. Klaus Quellmalz, Monika Bernards,

BGIA – Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Sankt Augustin.

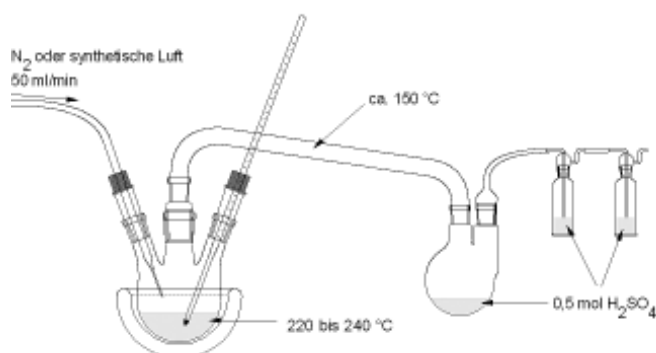


Bild 1. Versuchsaufbau der Freisetzungsversuche.

2.2 Freisetzungsversuche

Circa 50 bis 60 g (Probe 1) bzw. ca. 90 g (Probe 2) der Teerprobe wurden in einem Dreihalskolben für die Dauer von 2 h auf 220 bis 240 °C erwärmt. Dabei wurde Stickstoff bzw. synthetische Luft mit einem Volumenstrom von 50 ml/min über bzw. durch den flüssigen Teer geleitet. Die unter diesen Bedingungen freigesetzten Teerinhaltsstoffe gelangten über eine auf 150 °C geheizte Destillationsbrücke in einen mit 50 ml 0,5-molarer Schwefelsäure gefüllten Zweihalskolben. Vom Ausgang des Kolbens wurde der Stickstoff- bzw. Luftstrom durch zwei hintereinandergeschaltete Waschflaschen geleitet, die jeweils 25 ml 0,5-molare Schwefelsäure enthielten. Eine Prinzipskizze des Versuchsaufbaus zeigt Bild 1.

Insgesamt fanden fünf Versuche statt. Dabei wurde der Stickstoffstrom in einem Versuch durch die heiße Teerprobe (Probe 1) geleitet. In je zwei Versuchen wurde der Stickstoffstrom bzw. Luftstrom über den erhitzten Teer (Proben 1 und 2) geführt.

2.3 Aufarbeitung der Versuchsproben

Die Inhalte des Zweihalskolbens und der beiden Waschflaschen wurden jeweils getrennt aufgearbeitet. Dazu wurden die schwefelsauren Lösungen in einen Schütteltrichter überführt und die Gefäße zweimal mit ca. 3 ml Wasser nach-

gespült und dieses ebenfalls in den Schütteltrichter gegeben. Die Lösung aus dem Zweihalskolben wurde zweimal mit 10 ml Trichlorethen ausgeschüttelt, die organischen Phasen verworfen und die Säurephase mit Natronlauge alkalisch gestellt. Danach wurde zweimal mit 5 ml Toluol ausgeschüttelt. Die zwei Toluolphasen wurden getrennt aufgefangen, mit Natriumsulfat getrocknet, in 5-ml-Kolben mit internem Standard versetzt und auf 5 ml aufgefüllt. Hiervon wurde jeweils 1 ml abgenommen, mit 20 µl Heptafluorbuttersäureanhydrid derivatisiert und anschließend mit 50 µl Ethanol versetzt. Diese Lösungen wurden mittels GC/MS analysiert (siehe unten). Die in den beiden Toluolphasen bestimmten Massen an Aminen wurden zur Gehaltsbestimmung addiert. Die Massen der in der zweiten Toluolphase enthaltenen Amine betragen ca. 20 % für *o*-Toluidin und ca. 12 % für 2-Naphthylamin, bezogen auf die erste Phase.

Die schwefelsauren Lösungen aus den beiden Flüssigsammlern wurden alkalisch gestellt und je einmal mit 5 ml Toluol ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden, wie bei der Lösung aus dem Zweihalskolben beschrieben, weiter aufgearbeitet (Trocknen, Derivatisieren, GC/MS-Analyse). Lediglich in der ersten Waschflasche wurde ca. 1 % der Toluidinmenge aus dem Zweihalskolben gefunden. 2-Naphthylamin lag unter der Bestimmungsgrenze. In der zweiten Waschflasche wurden keine Amine nachgewiesen.

2.4 Analytische Bestimmung

Die nach der Aufarbeitung der Proben erhaltenen Lösungen der derivatisierten Amine wurden mittels GC/MS analysiert. Die Bestimmung erfolgte im full scan oder im single ion-Modus anhand der charakteristischen Massen der Amine unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen.

3 Ergebnisse

Die Versuche wurden mit zwei unterschiedlichen Rohteerproben durchgeführt. Sowohl die Originalproben als auch die Proben aus den Freisetzungsversuchen wurden auf den Gehalt an *o*-Toluidin und 2-Naphthylamin analysiert. Es

Tabelle 1. Arbeitsbedingungen der Kapillar-GC/MS.

| | |
|--------------------|--|
| Trennsäule | Rxi-5Sil MS, Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0,25 mm, Filmdicke: 0,25 µm |
| Injektorsystem | PTV-Injektor, 70 bis 350 °C (10 °C/s), 60 s splitlos |
| Trägergas | Helium |
| Temperaturprogramm | 60 bis 250 °C (5 °C/min), 250 °C (10 min) Clean Phase: 15 min (300 °C) |
| Trägergasströmung | 50 bis 150 kPa (3 kPa/min), 150 kPa (15 min) |
| Injektionsvolumen | 1 µl splitlos |
| Massenspektrometer | Thermo-Finnigan DSQ-Quadrupol, Direktkopplung, Elektronenstoß-Ionisierung |
| Quellentemperatur | 230 °C |
| Scanbereich | 100 bis 700 amu Fullscan, Scanrate 1 500 amu/s oder single ion-Modus |
| Interne Standards | Naphthalin-d ₈ , Anthracen-d ₁₀ |
| Auswertemassen | <i>o</i> -Toluidin: m/z = 134 + 303 2-Naphthylamin: m/z = 142 + 339 2,4,5-Trimethylanilin: m/z = 162 + 331 Naphthalin-d ₈ : m/z = 136 Anthracen-d ₁₀ : m/z = 188 |

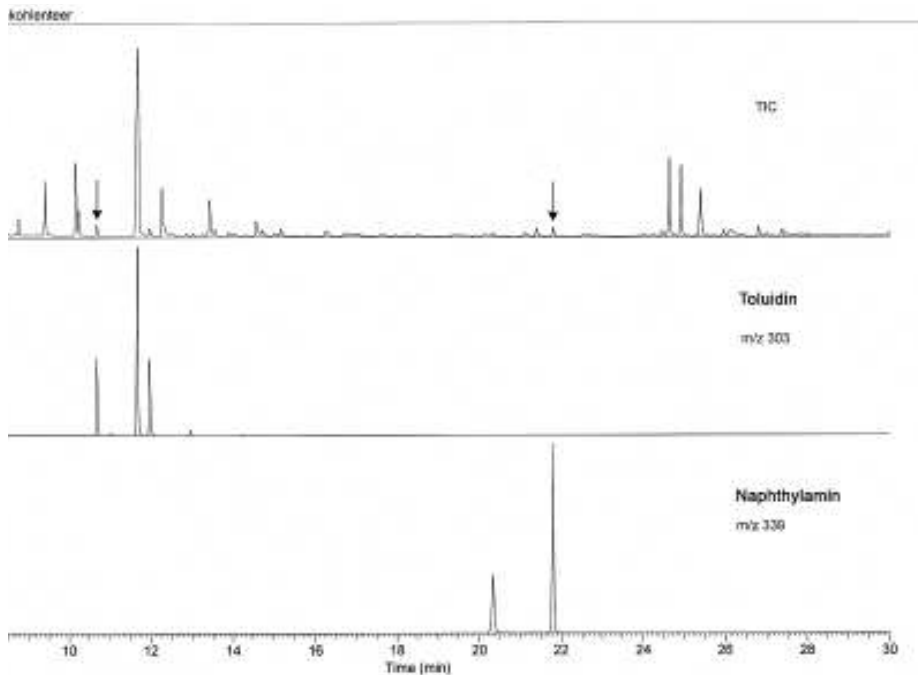


Bild 2. Chromatogramm der Rohteerprobe 1.

zeigte sich, dass die Proben neben diesen Aminen zusätzlich das in die Kategorie K2 eingestufte 2,4,5-Trimethylanilin enthielten. Die Konzentration des in Spuren ebenfalls nachweisbaren 4-Aminobiphenyls lag im Bereich der Bestimmungsgrenze.

3.1 Originalproben

Die Originalproben wurden jeweils zweimal aufgearbeitet und analysiert. Bild 2 zeigt beispielhaft das Chromatogramm der aufgearbeiteten Rohteerprobe 1 als Gesamtionenstrom (TIC) und als Massenspur für die Toluidine ($m/z = 303$) und die Naphthylamine ($m/z = 339$).

Im TIC-Chromatogramm sind *o*-Toluidin (Retentionszeit RT: 10,7 min) und 2-Naphthylamin (RT: 21,8 min) mit Pfeilen gekennzeichnet. In den Massenspur-Chromatogrammen erkennt man, dass die anderen Isomeren – *m*-Toluidin (RT: 11,7 min), *p*-Toluidin (RT: 12,0 min) und 1-Naphthylamin (RT: 20,3 min) – ebenfalls im Rohteer enthalten sind. Die Gehalte der krebserzeugenden Amine sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

In Probe 2 wurde neben *o*-Toluidin und 2-Naphthylamin auch der Gehalt an 2,4,5-Trimethylanilin bestimmt. In Probe 1 wurde 2,4,5-Trimethylanilin ebenfalls qualitativ nachgewiesen, allerdings nicht quantifiziert. Beide Proben enthielten außerdem Dimethylanilin-Isomere. Weiterhin ließen sich in beiden Proben qualitativ auch Spuren von 4-Aminobiphenyl nachweisen, die allerdings im Bereich der Bestimmungsgrenze von ca. 5 µg/g lagen. Die Gehalte an

o-Toluidin und 2-Naphthylamin liegen in der gleichen Größenordnung, die in der Literatur für Rohteer und verschiedene hieraus gewonnene Destillationsfraktionen genannt ist [4; 5].

3.2 Freisetzungsversuche

Die Ergebnisse der Freisetzungsversuche fasst Tabelle 3 zusammen. Darin sind für jedes Amin bezogen auf den jeweiligen Freisetzungsversuch angegeben:

- die absolute Menge an freigesetztem Amin,
- die relative Menge pro Gramm Rohteer,
- der prozentuale Anteil des freigesetzten Amins, bezogen auf die in der eingesetzten Masse Teer enthaltene Aminmasse, berechnet mit den Daten aus Tabelle 2,
- eine fiktive Luftkonzentration des Amins, berechnet mit dem durchgeleiteten Gasvolumen.

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass bei einer Temperatur von 220 bis 240 °C aromatische Amine aus Rohteerproben in die Dampfphase freigesetzt werden.

Weiterhin ergibt sich aus den Versuchen:

- Die freigesetzten Aminmengen sind, korrigiert auf den Gehalt im Rohteer, erwartungsgemäß umso höher, je niedriger der Siedepunkt des Amins ist (Siedepunkte: *o*-Toluidin: 200 °C, 2,4,5-Trimethylanilin: 234 °C, 2-Naphthylamin: 306 °C).
- Bei gleichem Gehalt in den Teerproben (*o*-Toluidin in Probe 1 und 2) ist die freigesetzte *o*-Toluidinmenge bezogen auf

Tabelle 2. Amingehalte in Rohteerproben.

| | <i>o</i> -Toluidin in µg/g | 2-Naphthylamin in µg/g | 2,4,5-Trimethylanilin in µg/g |
|---------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------------------|
| Teer 1 | | | |
| 1. Bestimmung | 82 | 58 | nicht bestimmt |
| 2. Bestimmung | 79 | 56 | nicht bestimmt |
| Teer 2 | | | |
| 1. Bestimmung | 79 | 101 | 11 |
| 2. Bestimmung | 79 | 102 | 11 |

Tabelle 3. Freigesetzte Aminmengen aus Rohteerproben bei 220 bis 240 °C (Volumenstrom: 50 ml/min, Versuchsdauer: 2 h).

| Probe | Teerprobe 1 | Teerprobe 1 | Teerprobe 1 | Teerprobe 2 | Teerprobe 2 |
|------------------------------|----------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|
| Einwaage in g | 52,3 | 58,1 | 58,2 | 91,4 | 88,8 |
| Freisetzungsbedingungen | N ₂ durchleiten | N ₂ überleiten | synthetische Luft überleiten | N ₂ überleiten | synthetische Luft überleiten |
| o-Toluidin | | | | | |
| µg absolut | 100 | 110 | 100 | 190 | 210 |
| µg/g Teer | 2,0 | 2,0 | 1,7 | 2,1 | 2,4 |
| Freigesetzte Aminmenge in % | 2,4 | 2,4 | 2,2 | 2,6 | 3,0 |
| mg/m ³ | 17 | 19 | 17 | 32 | 36 |
| 2-Naphthylamin | | | | | |
| µg absolut | 4,2 | 4,2 | 3,0 | 9,5 | 7,0 |
| µg/g Teer | 0,080 | 0,072 | 0,051 | 0,10 | 0,078 |
| Freigesetzte Aminmenge in % | 0,14 | 0,12 | 0,09 | 0,10 | 0,08 |
| mg/m ³ | 0,7 | 0,7 | 0,5 | 1,6 | 1,2 |
| 2,4,5-Trimethylanilin | | | | | |
| µg absolut | n. b. | 1,3 | 0,82 | 2,0 | 2,5 |
| µg/g Teer | – | 0,023 | 0,014 | 0,022 | 0,029 |
| Freigesetzte Aminmenge in % | – | – | – | 0,20 | 0,26 |
| mg/m ³ | – | 0,22 | 0,14 | 0,34 | 0,42 |

n. b. = nicht bestimmt

die Teermenge in etwa konstant. Das heißt, bei Erhöhung der eingesetzten Teermenge (Teerprobe 2) erhöht sich auch die freigesetzte Masse an *o*-Toluidin.

●Luftsauerstoff hat offensichtlich keinen Einfluss auf die Menge an freigesetzten Aminen.

4 Fazit

In Laborversuchen konnte nachgewiesen werden, dass bei Temperaturen von 220 bis 240 °C aus Rohteerproben aromatische Amine freigesetzt werden. Unter den beschriebenen Versuchsbedingungen waren es für *o*-Toluidin (Siedepunkt 20 bis 40 °C unterhalb der Versuchstemperatur) bis zu 3 %, für 2-Naphthylamin ca. 0,1 %. Für die geringen Freisetzungsraten kann eine mögliche Salzbildung durch die ebenfalls im Teer enthaltenen Phenole verantwortlich sein.

Die für die Versuche verwendeten Rohteere wurden in der Vergangenheit in dieser Form nicht als Arbeitsstoffe eingesetzt. Bis in die 1970er Jahre wurden jedoch hieraus hergestellte Teeröle und Peche sowohl bei Dachdeckerarbeiten als auch im Straßenbau unter erhöhten Temperaturen verarbeitet. Es ist somit nicht auszuschließen, dass Beschäftigte in diesen Branchen gegenüber aromatischen Aminen exponiert waren, wenn sie entsprechende Arbeiten ausgeführt haben. Die Ergebnisse der Versuche haben lediglich qualitativen Charakter. Expositionshöhen können hieraus nicht abgeleitet werden.

Danksagung

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Fa. RÜTGERS Germany GmbH, Castrop-Rauxel, die uns die Teerproben zur Verfügung gestellt hat.

Literatur

- [1] MAK- und BAT-Werte-Liste 2008, Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Mitteilung 44. Weinheim: Wiley-VCH 2008.
- [2] Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006. ABl. EG (2008) Nr. L 353, S. 1-1355.
- [3] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe (TRGS 905). Ausg. 7/2005. BArbBl. (2005) Nr. 7, S. 68-78. www.baua.de, Rubrik Gefahrstoffe.
- [4] Technischer Report Aromatische Amine. Eine Arbeitshilfe in Berufskrankheiten-Ermittlungsverfahren. Hrsg.: BGIA – Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Sankt Augustin (in Vorbereitung).
- [5] Blome, H.; Lichtenstein, N.; Kredel, P.; Goergens, U.: 2-Naphthylamin. Materialproben, Luftkonzentrationen, Biomonitoring. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 59 (1999) Nr. 11/12, S. 445-446.