

Analysen historischer „Columbia-Farbstoffe“ der Farbenfabrik Wolfen im Hinblick auf krebserzeugende Azofarbstoffe

L. Neumeister, M. Bernards, K. Quellmalz, W. Pflaumbaum, N. Lichtenstein

Zusammenfassung Die Berufskrankheit (BK) 1301 „Schleimhautveränderungen, Krebs oder andere Neubildungen der Harnwege durch aromatische Amine“ umfasst auch Erkrankungen durch Exposition gegenüber krebserzeugenden Azofarbstoffen. Bei in der Vergangenheit verwendeten Farbstoffen, die in BK-Feststellungsverfahren ermittelt wurden, ist häufig nicht klar, ob es sich um Azofarbstoffe handelt, die krebserzeugende aromatische Amine freisetzen können. Daher wurden 22 historische Farbstoffe aus einem Farbmusterbuch der Farbenfabrik Wolfen (1960er-Jahre) mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie nach reduktiver Azospaltung mit Dithionit sowie Zinn(II)chlorid/Salzsäure auf freisetzbare krebserzeugende Amine analysiert. Bei elf Farbstoffen, deren Struktur bekannt war, konnte die durch die Struktur vorgegebene Freisetzung bzw. Nichtfreisetzung krebserzeugender Amine bestätigt werden. Weitere neun Farbstoffe sind durch die Analysen als eindeutig krebserzeugend bzw. nicht krebserzeugend einzustufen. Bei zwei Farbstoffen kann keine eindeutige Zuordnung vorgenommen werden.

Analyses of the historic „Columbia dyes“ from Farbenfabrik Wolfen for carcinogenic azo dyes

Abstract Occupational disease BK 1301 „Mucosal changes, cancer or other neoplasms of the urinary tract caused by aromatic amines“ also covers diseases from exposure to carcinogenic azo dyes. In the case of historically used dyes identified in determination proceedings for occupational diseases, it is not often clear whether these are azo dyes capable of releasing carcinogenic aromatic amines. Twenty-two historic dyes of a colour sample catalogue of Farbenfabrik Wolfen (1960s) have therefore been analysed for releasable carcinogenic amines by gas chromatography/mass spectrometry after reductive azo decomposition with dithionite and with stannous chloride/hydrochloric acid. For eleven dyes whose structure was known, the structure-related release or non-release of carcinogenic amines has been confirmed. A further nine dyes could be classified as distinctly carcinogenic or non-carcinogenic by analysis. Two dyes are not amenable to distinct classification.

1 Hintergrund und Ziel der Untersuchungen

„Schleimhautveränderungen, Krebs oder andere Neubildungen der Harnwege durch aromatische Amine“ (BK 1301) liegen an dritter Stelle der beruflich verursachten Krebserkrankungen. Aufgrund der Latenzzeit von oft mehr als 40 Jahren bei Blasenkrebserkrankungen und des Struktur-

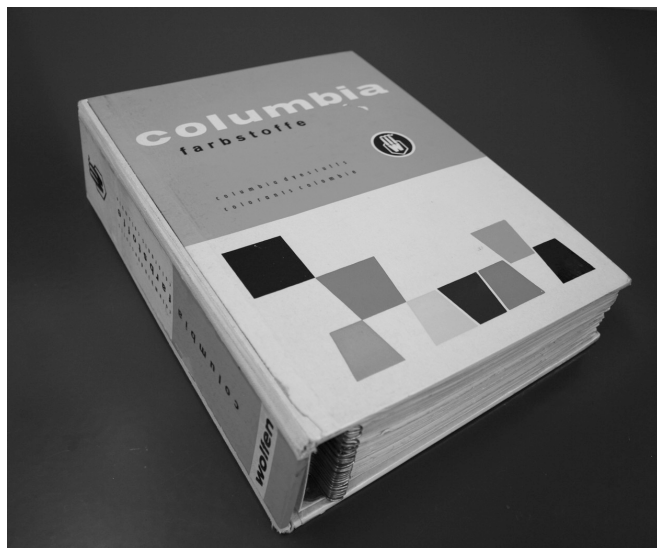


Bild 1. Farbmusterbuch „Columbia Farbstoffe“ der VEB Farbenfabrik Wolfen.

wandels in der Textilindustrie, in besonderem Maße in den neuen Bundesländern, ist es bei angezeigten Berufskrankheitenfällen nach BK 1301 häufig nicht mehr möglich, vor Ort im Betrieb die seinerzeit verwendeten Farbstoffe zu ermitteln. Es ist in diesen Fällen häufig erforderlich, die durch Befragung des Erkrankten und von Zeugen ermittelten Produktbezeichnungen der Farbstoffe anhand der Literatur [1 bis 4] zu überprüfen und zu ermitteln, ob es sich um krebserzeugende Azofarbstoffe handelt. Die ermittelten Handelsnamen der Farbstoffe lassen darauf in der Regel keinen direkten Schluss zu. Gerade in der Farbstoffapplikationsklasse der Direktfarbstoffe, die früher oft zur Färbung von Cellulosefasern (Baumwolle, Viskose) eingesetzt wurden, waren in der Vergangenheit erfahrungsgemäß häufig auch krebserzeugende Azofarbstoffe enthalten.

In der damaligen DDR wurde häufig das Direktfarbstoffsortiment der „Columbia-Farbstoffe“ zur Färbung von Textilien eingesetzt. Informationen darüber, welche der in der Praxis verwendeten Columbia-Farbstoffe krebserzeugende Azofarbstoffe enthielten, sind bisher lückenhaft. Die Berufsgenossenschaft Energie Textil Elektro Medienerzeugnisse (BG ETEM) konnte ein Farbstoffmusterbuch der VEB Farbenfabrik Wolfen, vermutlich aus den 1960er-Jahren, erwerben (Bild 1). Die Farbenfabrik Wolfen entstand nach dem Krieg aus den farbstoffproduzierenden Betrieben der I. G. Farben AG und wurde 1969 in das VEB Chemiekombinat Bitterfeld überführt. Das Farbstoffmusterbuch enthält Musterkarten zu 22 Farbstoffen mit gefärbten Textilstreifen. Mit diesem Musterbuch legte der Farbstoffhersteller den Textilfärbereien Rezepturvorschläge vor, um bestimmte Farbnuancen auf den Textilien zu erzielen. Im Rahmen der im Folgenden dargestellten Untersuchungen sollte über-

Dr. rer. nat. Lothar Neumeister,
Berufsgenossenschaft Energie Textil Elektro
Medienerzeugnisse, Augsburg.

Monika Bernards, Dipl.-Ing. Klaus Quellmalz,
Dr. rer. nat. Wolfgang Pflaumbaum,
Dr. rer. nat. Norbert Lichtenstein,
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen
Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

Tabelle 1. Untersuchte Farbstoffe.

Farbstoff		C.I.-Synonym*	C.I.-Nr.*	CAS-Nr.	Struktur bekannt
Nr.	Bezeichnung				
1	Chicagoblau 6 B	Direct Blue 1	24410	2610-05-1	ja
2	Columbiabraun M	Direct Brown 2	22311	2429-82-5	ja
3	Columbiadunkelbraun R	Direct Brown 68	30125	6449-85-0	ja
4	Columbiaechtorange WS	Direct Orange 102	29156	6598-63-6	ja
5	Columbiaechrotrot F	Direct Red 1	22310	2429-84-7	ja
6	Columbiaechtscharlach 4 BS	Direct Red 23	29160	3441-14-3	ja
7	Columbiaechtschwarz G				
8	Columbiaechtschwarz GB 400%K				
9	Columbiaechtschwarz V				
10	Columbiagoldgelb HW				
11	Columbiagrün G	Direct Green 8	30315	5422-17-3	ja
12	Columbiaschwarz AS				
13	Columbiaschwarz EP	Direct Black 38	30235	1937-37-7	ja
14	Columbiaschwarz EPR				
15	Columbiastrumpfbraun HPR				
16	Columbiastrumpfbraun T				
17	Cotonerol AB	Direct Black 32	35440	73904-18-4	ja
18	Naphtogenblau RR				
19	Naphtogenmarineblau B				
20	Sambesidunkelblau BH	Direct Blue 2	22590	2429-73-4	ja
21	Sambesischwarz D	Direct Black 17	27700	2945-96-2	ja
22	Sambesischwarz V				

*Im System des Colour Index (C.I.) [1] sind Azofarbstoffe und andere Farbstoffe in Farbstofftypen eingeteilt. Den systematischen chemischen Namen sind individuelle „Colour-Index-Namen“ zugeordnet.

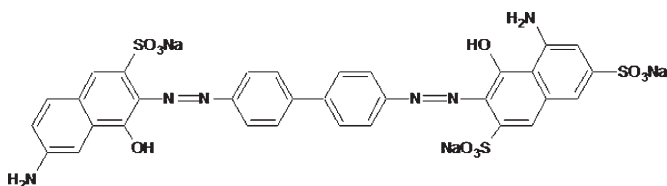


Bild 2. Struktur von Sambesidunkelblau BH (Direct Blue 2).

prüft werden, welche der damaligen Columbia-Farbstoffe krebserzeugende Azofarbstoffe enthielten, um eine mögliche Exposition gegenüber krebserzeugenden Farbstoffen im BK-Feststellungsverfahren zur BK 1501 valide bewerten zu können.

2 Untersuchte Farbstoffe

Das Farbmusterbuch enthält Musterkarten für 22 Farbstoffe. Die hierdurch repräsentierten Farbstoffe sind in **Tabelle 1** wiedergegeben.

Für einen Farbstoff (Nr. 20, Sambesidunkelblau BH, Direct Blue 2, **Bild 2**) sind zwei Musterkarten vorhanden. Bei der zweiten Karte wurde nach Angaben auf der ersten Karte offensichtlich für den Farbstoff durch weiteres Diazotieren der primären Aminfunktion(en) und Kuppeln mit β -Naphthol eine Farbvertiefung erreicht. Somit handelt es sich eigentlich um einen anderen Farbstoff.

Auch vier weitere Farbstoffe – Nr. 18 (Naphtogenblau), Nr. 19 (Naphtogenmarineblau), Nr. 21 (Sambesischwarz D) und Nr. 22 (Sambesischwarz V) – werden im Textteil des Musterbuches als „Diazotierungsfarbstoffe“ (Kuppeln mit β -Naphthol) bezeichnet.

Die Musterkarten sind in der Regel so aufgebaut, wie **Bild 5** für den Farbstoff Chicagoblau 6 B zeigt. So gibt es Farbmuster für die Färbung von Baumwolle und Viskose in drei verschiedenen Intensitäten. Für die Analysen wurde in der Regel jeweils das am intensivsten gefärbte Baumwollmuster verwendet.

Neben der Struktur des Farbstoffs Nr. 20 „Sambesidunkelblau BH“ konnten die Strukturen von zehn weiteren Farbstoffen aus der Literatur ermittelt werden. Einige Beispiele geben die **Bilder 4 bis 6**.

Die vorliegenden Strukturen ermöglichen eine Aussage zu den potenziell freisetzbaren aromatischen Aminen und einen Abgleich mit dem qualitativen Analyseergebnis. In den unten gezeigten Beispielen (Bilder 4 bis 6) sollten Benzidin (Nr. 11), 3,3'-Dimethoxybenzidin (Nr. 1) und die nicht als krebserzeugend eingestuft Amine p-Phenylendiamin und 2-Methoxy-5-methyl-p-phenylendiamin (Nr. 21) freigesetzt werden.

3 Angewendete Analyseverfahren

Die Proben wurden in Anlehnung an die Norm DIN EN 14362-1 [5] und durch reduktive Azospaltung mit Zinn(II)chlorid/Salzsäure untersucht.

3.1 Analyse nach DIN EN 14362-1

Das zur Analyse der Stoffproben eingesetzte Verfahren stellt eine geringe Modifizierung des in der o. g. Norm beschriebenen Verfahrens dar und basiert auf der reduktiven Spaltung der enthaltenen Azofarbstoffe, die mit Heptafluorbuttersäureanhydrid (HFBA) derivatisiert und gaschromatographisch mit massenselektiver Detektion qualitativ und quan-

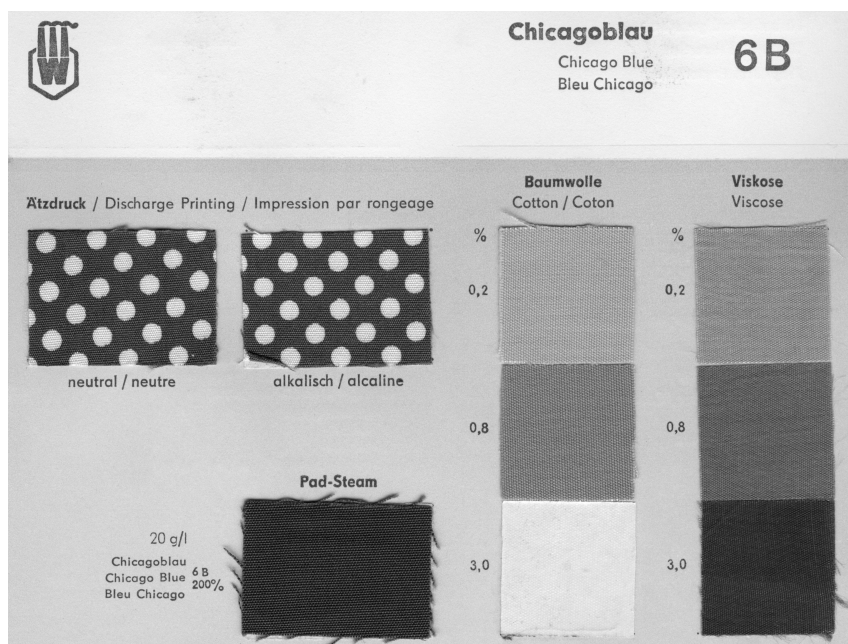


Bild 3. Ausschnitt aus einer typischen Musterkarte aus dem Musterkartenbuch „Columbia-Farbstoffe“ der VEB Farbenfabrik Wolfen; die Stoffprobe „Baumwolle 3,0 %“ wurde für die Analyse benutzt.

titativ bestimmt werden. Die Identifizierung der Amine erfolgt über die Massenspektren und Retentionszeiten der Amide. Die Quantifizierung wird mit charakteristischen Massen (häufig das Moleküllion und das Fragmention $M - COC_5F_7$) unter Verwendung von internen Standards

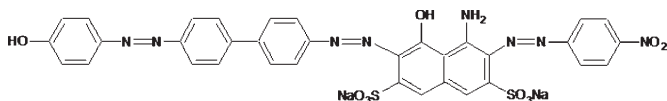


Bild 4. Struktur von Farbstoff Nr. 11 „Columbiagrün G“.

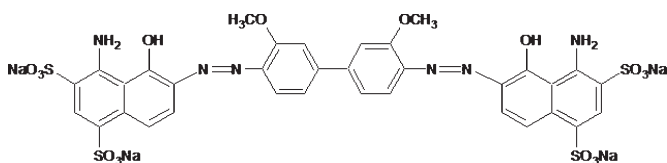


Bild 5. Struktur von Farbstoff Nr. 1 „Chicagoblau 6 B“.

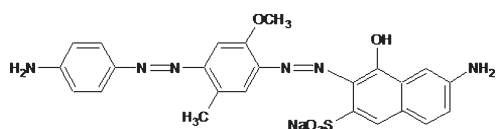


Bild 6. Struktur von Farbstoff Nr. 21 „Sambesischwarz D“.

durchgeführt. Die Bestimmungsgrenzen liegen im Bereich von 1 mg/kg (ppm).

Verfahrensbeschreibung: Etwa 100 mg Stoff werden eingewogen, 15 ml der auf 70 °C erwärmten Citratpufferlösung (pH 6) werden zugegeben und das Reaktionsgefäß wird 30 min bei 70 °C temperiert. Danach werden 5 ml frisch angesetzte Natriumdithionitlösung in das Reaktionsgefäß zugeetzt, kräftig geschüttelt und weitere 30 min bei 70 °C behandelt. Die Reaktionslösung wird im Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt, auf eine Kieselsäure (Extrelut) gegeben und 15 min einwirken gelassen.

Das Reaktionsgefäß wird mit einer Mischung aus 1 ml methanolischer KOH-Lösung und 5 ml Methyl-tert.butylether nachgespült; anschließend wird noch zweimal mit jeweils 10 ml Ether gespült und diese Spüllösungen werden ebenfalls auf die Säule gegeben. Die Extrelutsäule wird abschließend mit 60 ml Methyl-tert.butylether eluiert. Das Gesamteluat wird in einem 120-ml-BüchiSyncore-Glas aufgefangen, 1 ml Toluol wird zugegeben und bei ca.

300 hPa im Vakuum und 50 °C mit einer BüchiSyncore Analyst-Apparatur auf etwa 2 ml eingengt.

Die eingengte Lösung wird mit Toluol in einen 5-ml-Messkolben überführt. Als interne Standards werden 100 µl einer Naphthalin-d8-, Anthracen-d10- und Terphenyl-Lösung zugegeben und auf 5 ml aufgefüllt. Von dieser Probelösung wird 1 ml abgenommen und mit 30 µl HFBA versetzt. Nach 10 min wird zweimal mit pH8-Puffer zur Entfernung des HFBA-Überschusses ausgeschüttelt und die Toluolphase abgenommen. Mit dieser Lösung erfolgt die gaschromatographisch-massenspektrometrische Bestimmung nach den in **Tabelle 2** angegebenen Bedingungen im Fullscan-Modus. Die Auswertung wird mithilfe interner Standards über die für die jeweiligen Amide charakteristischen Massen durchgeführt.

Ausgewertet wurden alle primären aromatischen Amine, die derzeit nach den Kriterien des Anhangs VI der Richtlinie 67/548/EWG [6] in die Kategorien krebserzeugend K1 und K2 eingestuft sind (Quellen: Verordnung EG Nr. 1272/2008 und TRGS 905).

3.2 Analyse nach reduktiver Spaltung mit Zinn(II)chlorid/ Salzsäure

Ca. 100 mg Stoff werden eingewogen, mit 1,5 ml 0,025 M H₂SO₄ versetzt und zum Durchfeuchten 30 min stehen gelassen. Danach wird 1 ml SnCl₂/HCl-Lösung (250 mg SnCl₂ in 1 ml konz. HCl) zugegeben und 20 min unter Schütteln bei

Tabelle 2. Arbeitsbedingungen Kapillargaschromatographie/Massenspektrometrie.

Trennsäule	Rxi-5Sil MS, Länge 30 m, Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm
Injektorsystem	PTV-Injektor, 70 bis 350 °C (10 °C/min), eine Minute splitlos
Trägergas	Helium, programmed flow, 1,2 ml/min
Temperaturprogramm	80 °C (5 min), bis 250 °C (5 °C/min), 250 °C (5 min), Clean Phase (10 min, 300 °C)
Injektionsvolumen	1 µl splitlos
Massenspektrometer	Thermo-Finnigan DSQ-Quadrupol, Direktkopplung, Elektronenstoßionisierung
Quellentemperatur	250 °C
Scanbereich	100 bis 700 amu Fullscan, Scanrate: 1 000 amu/s

Tabelle 3. In Anlehnung an DIN EN 14362-1 ermittelte Konzentrationen krebserzeugender aromatischer Amine in Stoffproben aus Musterkarten der VEB Farbenfabrik Wolfen (Columbia-Farbstoffe).

Farbstoff		Aminkonzentration in mg/kg			
Nr.	Bezeichnung	Benzidin	4-Amino-biphenyl	3,3'-Dimethoxybenzidin	p-Kresidin
1	Chicagoblau 6 B	2	–	120	–
2	Columbiabraun M	160	5	–	–
3	Columbiadunkelbraun R	240	5	–	–
4	Columbiaechtorange WS	–	–	–	–
5	Columbiaechtrot F	110	4	–	–
6	Columbiaechtscharlach 4 BS	–	–	–	–
7	Columbiaechtschwarz G	5	–	–	–
8	Columbiaechtschwarz GB 400 %K	–	–	–	–
9	Columbiaechtschwarz V	20	1	–	–
10	Columbiagoldgelb HW	–	–	–	–
11	Columbiagrün G	77	6	–	–
12	Columbiaschwarz AS	140	9	–	–
13	Columbiaschwarz EP	220	5	–	–
14	Columbiaschwarz EPR	350	6	–	–
15	Columbiastrumpfbraun HPR	3	–	–	1
16	Columbiastrumpfbraun T	59	4	–	–
17	Cotonerol AB	–	–	–	–
18	Naphtogenblau RR	–	–	–	2
19	Naphtogenmarineblau B	7	1	–	1
20.1	Sambesidunkelblau BH 1. Musterkarte	310	25	–	–
20.2	Sambesidunkelblau BH 1. Musterkarte, Viskose*	590	15	–	–
20.3	Sambesidunkelblau BH 2. Musterkarte	91	9	–	–
21	Sambesischwarz D	–	–	–	7
22	Sambesischwarz V	1	–	–	–

Ist bei der Konzentration der jeweiligen Amine kein Zahlenwert angegeben, liegt der Gehalt unter der Bestimmungsgrenze von 1 mg/kg.

* Der untersuchte Stoff bestand in diesem Fall aus Viskose, alle anderen Stoffproben aus Baumwolle.

50 °C temperiert. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 20%iger NaOH-Lösung alkalisch gestellt, 5 ml Toluol und 100 µl interne Standardlösung (Naphthalin-d8, Anthracen-d10, Terphenyl) werden zugegeben und 20 min geschüttelt. Anschließend wird die Lösung zentrifugiert, die Toluolphase abgenommen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Von dieser Probelösung wird 1 ml mit 50 µl HFBA versetzt und nach 10 min zweimal mit pH8-Puffer zur Entfernung des HFBA-Überschusses ausgeschüttelt. Mit der abgetrennten Toluolphase erfolgt die gaschromatographisch-massenspektrometrische Bestimmung wie oben beschrieben.

4 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Analysen sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefasst. Bei allen in Tabelle 3 genannten Ergebnissen wurden für die Analysen die farbintensivsten Stoffproben benutzt. Die höchste Konzentration beträgt 590 mg/kg (Nr. 20.2 „Sambesidunkelblau BH“ auf Viskose). Bei einer Molmasse von 851 g/mol für diesen Farbstoff (Direct Blue 2) und einer Molmasse von 184 g/mol für Benzidin ergibt sich für die untersuchte Stoffprobe ein Farbstoffgehalt von ca. 2 700 mg/kg bzw. 0,27 %. Dies liegt am unteren Rand der in der Literatur [7] genannten Farbstoffgehalte auf Textilien.

Über die Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse kann keine Aussage gemacht werden, da nicht genügend Material jeweils derselben Stoffprobe zur Verfügung stand, um eine ausreichende Anzahl von Wiederholungsanalysen durchzuführen.

Ein Vergleich der Konzentrationen eines Farbstoffs auf unterschiedlichem Textilmaterial wurde für den Farbstoff Sambesidunkelblau BH durchgeführt (siehe Tabelle 3, Nr. 20.1 und 20.2). Bei visuell ähnlicher Farbstärke ergab sich für Viskose ein fast doppelt so hoher Wert wie für Baumwolle.

In DIN EN 14362-1 wird empfohlen, nur bei Analysenergebnissen pro Amin von > 50 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 bei zehn der untersuchten Proben der Fall. Bei fünf Farbstoffen liegen die Konzentrationen aller krebserzeugenden Amine unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1 mg/kg. Bei den restlichen sieben Farbstoffen wurden bei einem oder mehreren Aminen Konzentrationen zwischen 1 und 20 mg/kg gefunden.

Für den Farbstoff Sambesidunkelblau BH wurden alle drei auf der Musterkarte vorhandenen Viskosestoffproben analysiert, die jeweils andere Farbtiefen aufwiesen. Auf der Karte

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

Farbstoff		Aminkonzentration in mg/kg			
Nr.	Bezeichnung	Benzidin	4-Amino-biphenyl	3,3'-Dimethoxy-benzidin	p-Kresidin
1	Chicagoblau 6 B	7	–	930	–
2	Columbiabraun M	1700	9	–	–
3	Columbiadunkelbraun R	990	5	–	–
4	Columbiaechtorange WS	1	–	–	–
5	Columbiaechrotrot F	390	9	–	–
6	Columbiaechtscharlach 4 BS	2	2	–	–
7	Columbiaechtschwarz G	21	–	–	–
8	Columbiaechtschwarz GB 400 %K	2	–	–	–
9*	Columbiaechtschwarz V	100	3	9	–
10	Columbiagoldgelb HW	1	–	–	–
11*	Columbiagrün G	840	29	–	–
12	Columbiaschwarz AS	600	10	–	–
13*	Columbiaschwarz EP	690	14	–	–
14*	Columbiaschwarz EPR	870	9	–	–
15	Columbiatrumpfbraun HPR	8	–	–	–
16	Columbiatrumpfbraun T	160	–	–	–
17	Cotonerol AB	3	–	–	–
18	Naphtogenblau RR	2	–	–	3
19	Naphtogenmarineblau B	61	1	–	2
20.1*	Sambesidunkelblau BH 1. Musterkarte	1200	15	–	–
20.3	Sambesidunkelblau BH 2. Musterkarte	790	12	–	–
21	Sambesischwarz D	2	–	–	13
22	Sambesischwarz V	7	–	–	2

*Diese Farbstoffe wurden von Baumwollproben bestimmt. Alle anderen Analysen erfolgten aufgrund des begrenzten Probenmaterials von Viskosetextilien.

befanden sich neben den Stoffproben Angaben von 7 %, 1 % und 0,25 %. Die zugehörigen Analysenwerte betragen 590, 12 und 5 mg/kg. Hier zeigt sich, dass zum einen nur eine Tendenz und kein quantitativer Zusammenhang mit den Prozentangaben gegeben ist. Zum anderen stellt dies den in DIN EN 14562-1 genannten Grenzwert von 50 mg/kg für die Beurteilung der Analysenergebnisse infrage, da alle drei Proben den Azofarbstoff enthalten, aber zwei aufgrund des offensichtlich zu geringen Farbstoffgehalts nach der Norm nicht eindeutig als krebserzeugend anzusehen sind.

Bei einem der sieben Farbstoffe (Nr. 21, Sambesischwarz D) mit Werten unter 50 mg/kg wurde eine Konzentration von p-Kresidin mit 7 mg/kg ermittelt. Aufgrund der bekannten Struktur (Bild 6) handelt es sich eindeutig um einen Farbstoff, der kein krebserzeugendes Amin, hier p-Kresidin, freisetzen kann. Bei der Herstellung des Farbstoffs wird jedoch p-Kresidin als Kupplungskomponente eingesetzt [8]. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich beim nachgewiesenen Kresidin um eine Verunreinigung aus der Herstellung handelt. Daher wurde bei diesem Farbstoff zusätzlich der Gehalt an frei vorliegenden Aminen ohne Azospaltung bestimmt, indem eine Stoffprobe mit Schwefelsäure extrahiert wurde. Der alkalisch gestellte wässrige Extrakt wurde mit Toluol extrahiert und die Amine wurden nach Derivatisierung bestimmt. Hierbei konnten keine krebserzeugenden aromatischen Amine oberhalb von 2 mg/kg nachgewiesen werden. Auch bei den anderen sechs Farbstoffen mit nachgewiesenen Aminkonzentrationen unter 50 mg/kg (Nr. 7, 9, 15, 18, 19

und 22), deren Strukturformeln allerdings nicht bekannt sind, wurde zusätzlich der Gehalt an frei vorliegenden Aminen ohne Azospaltung bestimmt. Auch hier wurden keine frei vorliegenden Amine oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden. Daher kann mit einiger Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass keine Verunreinigungen aus der Herstellung vorliegen und sich die nachgewiesenen Amine bei der reduktiven Azospaltung aus den Farbstoffen auf andere Weise bilden. Aromatische Amine können bei Anwendung des Dithionitverfahrens beispielsweise aus anderen Strukturelementen (z. B. Amidinen), durch Zerstörung des Moleküls, aufgrund von Umlagerungsreaktionen oder aus Zureichmitteln auf Polyurethanbasis entstehen [9]. Mit dem in der Norm festgelegten „Beurteilungs-Grenzwert“ von 50 mg/kg sollen Fehlinterpretationen durch diese ungewollt entstandenen Nebenprodukte vermieden werden [9]. Ähnliches gilt für die nachgewiesenen Konzentrationen von 4-Aminobiphenyl bei den Benzidinfarbstoffen. So wurde für den Farbstoff Nr. 14 „Columbiaechtschwarz EPR“ mit einem Analysenergebnis von 6 mg/kg für 4-Aminobiphenyl ebenfalls eine Analyse auf freie Amine ohne Azospaltung durchgeführt. Auch hier wurden keine krebserzeugenden aromatischen Amine, insbesondere 4-Aminobiphenyl, nachgewiesen, sodass auch bei dem häufig auftretenden 4-Aminobiphenyl von „Artefakten“ ausgegangen werden muss. Forschungsarbeiten von Farbstoffherstellern ergaben, dass 4-Aminobiphenyl durch Umlagerungsreaktionen in geringen Mengen (bis etwa 0,1 %) aus Azofarbstoffen entstehen

Tabelle 5. Zuordnung der untersuchten Farbstoffe als krebserzeugend/nicht krebserzeugend nach den Vorgaben der DIN EN 14362-1; CI: Colour Index.

Farbstoff		C.I.-Synonym	Potenzielle Freisetzung von Benzidin oder 3,3'-Dimethoxybenzidin*, bestätigt durch			Keine Freisetzung von krebserzeugenden aromatischen Aminen, bestätigt durch	
Nr.	Bezeichnung		Analyse	bekannte Struktur	Mitteilung Wolfen	Analyse	bekannte Struktur
1	Chicagoblau 6 B	Direct Blue 1	X	X	X		
2	Columbiabraun M	Direct Brown 2	X	X	X		
3	Columbiadunkelbraun R	Direct Brown 68	X	X			
4	Columbiaechtorange WS	Direct Orange 102				X	X
5	Columbiaechtrot F	Direct Red 1	X	X	X		
6	Columbiaechtscharlach 4 BS	Direct Red 23				X	X
7	Columbiaechtschwarz G					X	
8	Columbiaechtschwarz G 400%K					X	
9	Columbiaechtschwarz V					X	
10	Columbiagoldgelb HW					X	
11	Columbiagrün G	Direct Green 8	X	X	X		
12	Cumbiaschwarz AS		X				
13	Cumbiaschwarz EP	Direct Black 38	X	X	X		
14	Cumbiaschwarz EPR		X				
15	Cumbiastrumpfbraun HPR					X	
16	Cumbiastrumpfbraun T		X				
17	Cotonerol AB	Direct Black 32				X	X
18	Naphtogenblau RR					X	
19	Naphtogenmarineblau B					X	
20	Sambesidunkelblau BH	Direct Blue 2	X	X			
21	Sambesischwarz D	Direct Black 17				X	X
22	Sambesischwarz V					X	

* 3,3'-Dimethoxybenzidin wird nur beim Farbstoff Nr.1 „Chicagoblau 6 B“ freigesetzt. Bei allen anderen Farbstoffen handelt es sich um die Freisetzung von Benzidin.

kann, zu deren Synthese Anilin als eine der Diazokomponenten eingesetzt wurde [9].

Bei allen Analysen nach DIN EN 14362-1 wurden die eingesetzten Stoffproben durch das Reduktionsmittel nicht vollständig entfärbt, sondern in einigen Fällen nur aufgehellt. Daher wurden für alle Farbstoffe zusätzlich Analysen auf krebserzeugende aromatische Amine nach reduktiver Azospaltung mit Zinn(II)chlorid/Salzsäure durchgeführt. Hierbei wurden die Textilien bei allen durchgeführten Analysen vollständig entfärbt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Die Ergebnisse nach DIN EN 14362-1 (Aufarbeitung 1) wurden bei der Azospaltung mit Zinn(II)chlorid/Salzsäure (Aufarbeitung 2) grundsätzlich bestätigt. Von den zwölf Farbstoffen mit Analysenergebnissen für Benzidin/Dimethoxybenzidin unter 50 mg/kg (Aufarbeitung 1) lagen bei der Aufarbeitung 2 auch neun unter 10 mg/kg, einer (Nr. 7) bei 21 mg/kg. Lediglich die Farbstoffe Nr. 9 und 19, die bei der Aufarbeitung 1 unter 30 mg/kg lagen, wiesen mit 100 und 61 mg/kg nunmehr Konzentrationen über 30 mg/kg auf. Für die zehn Farbstoffe, die nach Aufarbeitung 1 als krebserzeugend anzusehen sind, wurden nach Aufarbeitung 2 höhere Werte für Benzidin/Dimethoxybenzidin gefunden, teilweise bis zum Faktor 10.

Beim Farbstoff Nr. 21 „Sambesischwarz D“ mit bekannter Struktur findet sich als intensive Komponente 2-Methoxy-6-methyl-p-phenylendiamin, das nach reduktiver Azospaltung aufgrund der Struktur auch zu erwarten ist (Bild 6). Bei den Farbstoffen Nr. 18, 19 und 22 wurde dieses nicht als

krebserzeugend eingestufte Amin ebenfalls in hoher Konzentration gefunden, was darauf schließen lässt, dass dieses Strukturelement auch bei diesen Farbstoffen vorhanden ist. Bemerkenswert ist, dass bei diesen vier Farbstoffen auch 2-Methoxy-5-methylanilin (p-Kresidin), die analoge Verbindung mit nur einer Aminfunktion, nachgewiesen wurde. Ähnliches gilt für 4-Aminobiphenyl, das in der Regel mit Benzidin vergesellschaftet auftritt. Auch beim einzigen Dimethoxybenzidin-Farbstoff wurde das monofunktionelle 4-Amino-3,3'-dimethoxy-biphenyl als Spaltprodukt gefunden.

5 Zusammenfassung

In BK-Feststellungsverfahren stellt sich häufig die Frage, ob bei Expositionen gegenüber Farbstoffen in der Vergangenheit die Möglichkeit einer Belastung durch krebserzeugende Azofarbstoffe gegeben war. Auch wenn betroffene Versicherte sich noch an die Namen verwendeter Farbstoffe erinnern können, handelt es sich hierbei in der Regel um Handelsnamen, die in vielen Fällen keinen Aufschluss über die chemische Struktur geben und somit keine Aussage zu potenziell freisetzbaren krebserzeugenden aromatischen Aminen zulassen.

Das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) hat daher Textilstoffmuster aus den 1960er-Jahren untersucht, die mit 22 verschiedenen Farbstoffen gefärbt waren und aus der Farbenfabrik Wolfen

stammen. Die Proben wurden einem Farbmusterbuch mit dem Titel „Columbia-Farbstoffe“ entnommen.

Ziel war es, Farbstoffe mit unbekannter Struktur auf die Freisetzung krebserzeugender Amine zu prüfen. Bei Farbstoffen, deren Struktur bekannt war, sollte diese durch die Analysenergebnisse bestätigt werden. Neben der bekannten Struktur (elf Farbstoffe) lag für fünf Farbstoffe auch eine Information des Rechtsnachfolgers der Farbenfabrik Wolfen über eine mögliche krebserzeugende Wirkung vor [10]. Die Zusammenfassung der Ergebnisse gibt **Tabelle 5**.

Es zeigt sich, dass zehn Farbstoffe aufgrund der Analysen eindeutig als krebserzeugend anzusehen sind, wobei dies bei acht Farbstoffen durch die Struktur gestützt wird. Hier von liegt bei fünf Produkten zusätzlich eine Bestätigung durch den Rechtsnachfolger der Farbenfabrik Wolfen vor. Bei fünf Farbstoffen wurden keine krebserzeugenden Amine oberhalb der Bestimmungsgrenze von 1 mg/kg nachgewiesen, was bei vier Produkten durch die Struktur bestätigt wird. Bei sieben Farbstoffen wurden Konzentrationen zwischen 1 und 20 mg/kg gefunden. Diese sind somit nach DIN EN 14362-1 ebenfalls wie die fünf vorgenannten nicht als krebserzeugend anzusehen.

Zieht man die Ergebnisse aus den Analysen der reduktiven Azospaltung mit Zinn(II)chlorid/Salzsäure hinzu, werden die erhaltenen Ergebnisse (krebserzeugend/nicht krebserzeugend nach DIN EN 14362-1) weitestgehend bestätigt. Lediglich bei den beiden Farbstoffen Nr. 9 und 19 führt die Azospaltung mit dem Zinn(II)chlorid/Salzsäure-Verfahren aufgrund der Benzidinwerte von 100 und 61 mg/kg zu einer Überschreitung des „Grenzwertes“ von 30 mg/kg aus DIN EN 14362-1 und damit zu einer strengeren Bewertung (krebserzeugend) als mit dem Dithionitverfahren.

Mit Blick auf die Anwendung in BK-Feststellungsverfahren befindet man sich mit dem Zinn(II)chlorid/Salzsäure-Verfahren wahrscheinlich auf der sicheren Seite, wobei grundsätzlich zu beachten ist, dass aromatische Amine mit den angewendeten Verfahren auch aus Farbstoffen ohne Azo-Strukturelement freigesetzt werden können. Als Beispiel sei

an dieser Stelle der Anthrachinonfarbstoff C. I. Acid Blue 160 auf der Basis von Benzidin genannt [9].

Literatur

- [1] Colour Index. Bd. 1-8. 3. Aufl. Hrsg.: Society of Dyers and Colorists, Bradford, Yorkshire 1987.
- [2] Myslak, Z.: Azofarbstoffe auf der Basis krebserzeugender und -verdächtiger aromatischer Amine. Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz, Gefährliche Arbeitsstoffe. Bd. 35. Bremerhaven: Wirtschaftsverlag NW 1990.
- [3] Erhard, H.: Krebserzeugende Amine in der deutschen Farbstoff-Industrie. Heidelberg, 2009.
- [4] Aromatische Amine. BK-Report 1/2014. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin 2014.
- [5] 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 2012.
- [6] Richtlinie 67/458/EWG des Rates vom 27. Juni 1967 zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe. ABl. EG (1967) Nr. 196, S. 1-98.
- [7] Mensink, J. S.; Looye, K. M.; van Westerhoven, M.; Fluitman, A.: Prevention of carcinogenic azo dyes in the Netherlands: preliminary survey on the desirability of supplementary regulation. Hrsg.: Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Directoraat-Generaal Milieubeheer, Den Haag, 1997.
- [8] Direct black 17. GHS-Sicherheitsdatenblatt. www.worlddyer.com/direct-dyes/direct-black-17.html
- [9] Sewekow, U.: Ledererzeugnisse im Zeichen der deutschen Verbraucherschutzgesetzgebung. Das Leder 48 (1997) Nr. 9, S. 187-192.
- [10] Persönliche Mitteilung der Chemie GmbH Bitterfeld-Wolfen, 1997.