

Ausgabe: Mai 2007

| | | |
|---|---|-----------------|
| Technische Regeln für Gefahrstoffe | Verwendungsbeschränkungen für Korrosionsschutzmittel, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können | TRGS 615 |
|---|---|-----------------|

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 Begriffsbestimmungen und Erläuterungen
- 3 Informationsermittlung und Gefährdungsbeurteilung
- 4 Verwendungsbeschränkungen für Korrosionsschutzmittel, Ersatzstoffe
- 5 Überwachungsmaßnahmen beim Einsatz von Korrosionsschutzmitteln

Anlage

1 Anwendungsbereich

(1) Diese TRGS gilt für die Herstellung und Verwendung wassermischbarer, wassergemischter und nichtwassermischbarer Korrosionsschutzmittel, flüchtiger Korrosionsinhibitoren (Dampfphasen-Korrosionsinhibitoren, „volatile corrosion inhibitors“, „VCI“) und von Korrosionsschutzfetten und -wachsen, die zum temporären

Schutz von Metallgegenständen bestimmt sind (siehe auch DIN EN ISO 8044 [1]). Korrosionsschutzmittel im Sinne dieser TRGS sind auch Materialien, aus denen flüchtige Korrosionsinhibitoren freigesetzt werden (z.B. VCI-Folien, VCI-Papiere, VCI-Verpackungen sowie VCI-Öle) oder an denen Korrosionsschutzmittel haften.

(2) Diese TRGS richtet sich an die Arbeitgeber derjenigen Betriebe, in denen Korrosionsschutzmittel gemäß Absatz 1 hergestellt oder verwendet werden oder in denen Metalle mit anhaftenden Korrosionsschutzmitteln verarbeitet werden. Darüber hinaus richtet sich diese TRGS an die Hersteller, Einführer und Inverkehrbringer von solchen Korrosionsschutzmitteln, als diese aufgefördert sind

- nur Produkte auf den Markt zu bringen, die den Anforderungen dieser TRGS entsprechen,
- die von dieser TRGS geforderten Informationen in ihre Sicherheitsdatenblätter aufzunehmen.

(3) Die TRGS 615 ergänzt die TRGS 552 [2] für den beschriebenen speziellen Bereich.

(4) Die TRGS 615 liefert sicherheitstechnische Hinweise für die Zusammensetzung, die Herstellung und die Anwendung von Korrosionsschutzmitteln, die zum temporären Schutz von Metallgegenständen bestimmt sind. Im Einklang mit dem in der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) [3] vorgeschriebenen Minimierungsgebot (siehe insbesondere § 8 Abs. 2 und § 11 GefStoffV) soll die Anwendung dieser TRGS das Risiko der N-Nitrosamin-Bildung bei der Herstellung und Verwendung von Korrosionsschutzmitteln und damit die Exposition Beschäftigter bei Tätigkeiten mit Korrosionsschutzmitteln weitgehend ausschließen.

(5) N-Nitrosamine können sich unter bestimmten Umständen bei der Herstellung von Korrosionsschutzmitteln und beim Einsatz von Korrosionsschutzmitteln bilden [4,5].

(6) Zur Reduzierung des Risikos der Bildung von krebserzeugenden N-Nitrosaminen der Kategorien 1 und 2 werden für bestimmte Korrosionsschutzmittel Verwendungsbeschränkungen ausgesprochen bzw. für deren Herstellung und Verwendung Schutz- und Überwachungsmaßnahmen vorgeschrieben.

(7) Hinsichtlich der allgemeinen Aspekte des Themenkomplexes N-Nitrosamine und den bereits existierenden allgemeinen, d.h. über den Bereich Korrosionsschutzmittel hinausgehenden Regelungen und Vorschriften wird auf die TRGS 552 verwiesen.

2 Begriffsbestimmungen und Erläuterungen

(1) Korrosionsschutzmittel werden in vielen Bereichen (z.B. Industrie, Handwerk, Dienstleistungen) zur Verhinderung der Korrosion metallischer Oberflächen eingesetzt, und zwar sowohl zum Schutz von metallischen Vormaterialien und von metallischen Erzeugnissen wie Werkstücken, Fahrzeugteilen, Blechen, Bändern und anderen Teilen als auch zum Schutz von Anlagen (Vorratsbehälter, Leitungssysteme, Kreisläufe u.ä.). Ihr Einsatz erfolgt u.a. in Form von

- Flüssigkeiten zum Auftrag durch Tauchen, Sprühen, Streichen oder Walzen,

- Fetten und Wachsen,
- flüchtigen Korrosionsinhibitoren (z.B. als Bestandteil von VCI-Materialien einschließlich VCI-Ölen).

Üblich ist folgende Gruppeneinteilung:

- Nichtwassermischbare lösemittelhaltige Korrosionsschutzflüssigkeiten
- Nichtwassermischbare lösemittelfreie Korrosionsschutzflüssigkeiten
- Wassermischbare Korrosionsschutzflüssigkeiten (Konzentrate)
- Wassergemischte Korrosionsschutzflüssigkeiten (Emulsionen und Lösungen)
- Flüchtige Korrosionsinhibitoren und VCI-Materialien
- Korrosionsschutzfette und -wachse

Übersichtstabelle:

| Typ | Einsatzform | Eigenschaft | Anwendungsart |
|--|--|---|--|
| Nichtwassermischbare lösemittelhaltige Korrosionsschutzflüssigkeiten, z.B. nichtwassermischbare organische Flüssigkeiten, die wasserverdrängend wirken und korrosionsschützende Dünnschichten hinterlassen (Dewatering Fluids mit Korrosionsschutz) | Öl Öl | niedrige oder mittlere Viskosität mittlere Viskosität | Tauchen, Sprühen, Streichen, Walzen (vorzugsweise ohne Erwärmen) Tauchen, Sprühen |
| Nichtwassermischbare lösemittelfreie Korrosionsschutzflüssigkeiten | Öl | höhere Viskosität | Tauchen, Sprühen, Streichen, Walzen (vorzugsweise mit Erwärmen) |
| Wassermischbare Korrosionsschutzflüssigkeiten | flüssiges Konzentrat | mittlere bis hohe Viskosität | Tauchen, Sprühen, Streichen, Walzen (mit und ohne Erwärmen) |
| Wassergemischte Korrosionsschutzflüssigkeiten | Emulsion oder Lösung | niedrige bzw. sehr niedrige Viskosität | Tauchen, Sprühen, Streichen, Walzen (vorzugsweise ohne Erwärmen) |
| Flüchtige Korrosionsinhibitoren | eingearbeitet in Pulver, Papier, Polymerfolien, Schaumstoffe, Formteile, Öle usw. (unterschiedliche Trägersubstanzen), „VCI-Materialien“ | Verpackungskomponente mit eingearbeiteten flüchtigen Korrosionsinhibitoren (Schutzwirkung ab mindestens 10°C) | Verpackungstechnik: Abdecken, Einwickeln, Einlegen, Einhängen usw. in luftdichter Verpackung |
| Korrosionsschutzfette und -wachse | | | |

(2) Die Anwesenheit von nitrosierbaren sekundären Aminen (einschließlich verkappter sekundärer Amine) und von nitrosierenden Agenzien (einschließlich Vorstufen) in Korrosionsschutzmitteln, in Vorratsbehältern, Leitungssystemen und Kreisläufen, in der Luft in Arbeitsbereichen sowie in VCI-Materialien (z.B. VCI-Folien, -Papiere, -Verpackungen sowie VCI-Öle) führt zu einem erhöhten Risiko der Bildung krebserzeugender N-Nitrosamine.

(3) N-Nitrosamine im Sinne dieser TRGS sind die in Nummer 1 Abs. 1 der TRGS 552 genannten krebserzeugenden N-Nitrosamine der Kategorie 1 und 2 und anderen derartigen krebserzeugenden N-Nitrosamine, die sich im Rahmen der Herstellung oder Verwendung von Korrosionsschutzmitteln und entsprechenden Materialien gemäß Nummer 1 Abs. 1 in signifikanter Menge bilden können oder die von vornherein vorhanden sind. Aufgrund der derzeit vorliegenden Erkenntnisse kann davon ausgegangen werden, dass diesbezüglich im Wesentlichen die Bildung folgender in der TRGS 552 genannter krebserzeugender N-Nitrosamine der Kategorie 2 unter bestimmten Umständen möglich ist:

- N-Nitroso-diethanolamin (2,2'-(Nitrosoimino)bisethanol) CAS-Nr. 1116-54-7,
- N-Nitroso-morpholin CAS-Nr. 59-89-2.

(Zur Zeit sind keine N-Nitrosamine als erbgutverändernd Kategorie 1 oder 2 eingestuft.)

(4) Bei der Herstellung oder Verwendung von Korrosionsschutzmitteln, die das sekundäre Amin Piperazin enthalten, können

- N-Nitroso-piperazin CAS-Nr. 5632-47-3 und
- N,N'-Dinitroso-piperazin CAS-Nr. 140-79-4

gebildet werden. Für N-Nitroso-piperazin und N,N'-Dinitroso-piperazin gibt es noch keine toxikologische Einstufung; sie sollten vorsorglich wie die oben genannten N-Nitrosamine gemäß Nummer 2 Abs. 3 behandelt werden.

(5) Diese TRGS gilt nicht für nicht krebserzeugende N-Nitrosamine. Als nicht krebserzeugende N-Nitrosamine im Sinne dieser TRGS sind die in Nummer 1 Abs. 2 der TRGS 552 aufgeführten N-Nitrosamine, u.a.

- N-Nitroso-dicyclohexylamin (Dicyclohexylnitrosamin) CAS-Nr. 947-92-2,

sowie andere N-Nitrosamine, bei denen sich in Prüfungen ein Hinweis auf eine krebserzeugende Wirkung nicht ergeben hat, anzusehen.

(6) Erbgutverändernde N-Nitrosamine der Kategorie 3 sind keine N-Nitrosamine im Sinne der TRGS 615 (siehe auch Nummer 1 Abs. 3 der TRGS 552). Grundsätzlich sind krebserzeugende und erbgutverändernde Stoffe der Kategorie 3 aufgrund des EU-Gefahrstoffrechts [6] und der Gefahrstoffverordnung (siehe dort insbesondere §§ 7-11) anders zu bewerten als krebserzeugende und erbgutverändernde Stoffe der Kategorien 1 und 2. Sollte die Gefährdungsbeurteilung ein Risiko 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 [7]. Es sind zur Zeit keine N-Nitrosamine als krebserzeugend Kategorie 3 eingestuft.)

(7) Als Inhaltsstoffe von Korrosionsschutzmitteln sind u.a. folgende nitrosierbare sekundäre Amine genannt worden [4,5]:

1. Sekundäre Amine, die ein krebserzeugendes N-Nitrosamin der Kategorie 2 bilden:
 - Diethanolamin (2,2'-Iminodiethanol) CAS-Nr. 111-42-2,
 - Morpholin CAS-Nr. 110-91-8,
2. Sekundäres Amin, das zwei N-Nitrosamine bildet, die bisher nicht eingestuft worden sind:
 - Piperazin CAS-Nr. 110-85-0,
3. Sekundäres Amin, das ein erbgutveränderndes N-Nitrosamin der Kategorie 3 bildet:
 - Dicyclohexylamin CAS-Nr. 101-83-7.

(8) Sekundäre Amine im Sinne dieser TRGS sind diejenigen sekundären Amine, die unter den üblichen Bedingungen der Herstellung oder des Einsatzes von Korrosionsschutzmitteln krebserzeugende N-Nitrosamine der Kategorie 1 oder 2 bilden. Solche nitrosierbaren sekundären Amine sind insbesondere

- Diethanolamin (2,2'-Iminodiethanol) CAS-Nr. 111-42-2,
- Morpholin CAS-Nr. 110-91-8.

(9) Piperazin (CAS-Nr. 110-85-0) sollte vorsorglich ebenfalls als sekundäres Amin im Sinne von Nummer 2 Abs. 8 angesehen werden (siehe auch Nummer 2 Abs. 4).

(10) Verkappte sekundäre Amine im Sinne dieser TRGS sind bestimmte stickstoffhaltige Verbindungen, die sekundäre Amine gemäß Absatz 8, z.B. durch Hydrolyse oder infolge thermischer Zersetzung oder infolge anderer chemischer Reaktionen, im Zuge ihrer Herstellung oder Verwendung in Korrosionsschutzmitteln freisetzen (z.B. bestimmte Fettsäurealkanolamide, die aus einer Fettsäure und einem sekundären Alkanolamin hergestellt werden - siehe auch TRGS 611 [8]).

(11) Hinsichtlich der Beurteilung einer möglichen Freisetzung von sekundären Aminen aus derartigen Verbindungen ist für die Anwendung dieser TRGS entscheidend, ob eine solche Freisetzung in signifikantem Ausmaß unter üblichen Herstellungs-, Lagerungs- oder Einsatzbedingungen von Korrosionsschutzmitteln stattfindet oder nicht. Als signifikant ist die Freisetzung eines sekundären Amins dann anzusehen, wenn bei der resultierenden Bildung des entsprechenden krebserzeugenden N-Nitrosamins der Kategorie 1 oder 2 der Stand der Technik in der Luft in Arbeitsbereichen ($0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - siehe Nummer 4.2 Abs. 3 dieser TRGS und Nummer 4.3 der TRGS 552) nicht eingehalten oder die Konzentrationsgrenze in Zubereitungen (d.h. im Korrosionsschutzmittel) gemäß TRGS 905 (1 bzw. 5 mg/kg) [7] überschritten wird. Derartige verkappte sekundäre Amine sind im Zuge dieser TRGS wie sekundäre Amine gemäß Absatz 8 zu behandeln.

(12) Sekundäre Amine, die nachweislich nicht oder nur sehr schwer nitrosierbar sind oder deren Nitrosierung nicht zu krebserzeugenden N-Nitrosaminen der Kategorie 1 oder 2 führt, z.B.

- Dicyclohexylamin CAS-Nr. 101-83-7,

sind keine sekundären Amine im Sinne dieser TRGS. Die Verwendungs-

beschränkungen gemäß Nummer 4.2 und die Überwachungsmaßnahmen gemäß Nummer 5.2 und ggf. 5.4 gelten folglich nicht für Korrosionsschutzmittel, die derartige sekundäre Amine enthalten.

(13) Relevante nitrosierende Agenzien bzw. deren Vorstufen sind u.a. [9-12]:

- 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),
- salpetrige Säure (HNO_2) und deren Reaktionsformen,
- Nitrite, z.B. Natriumnitrit ($NaNO_2$, CAS-Nr. 7632-00-0) und Kaliumnitrit (KNO_2 , CAS-Nr. 7758-09-0)

(Nitrit entsteht häufig in wässrigen Systemen durch bakterielle Reduktion von Nitrat infolge mikrobiellen Befalls).

(14) Folgende Faktoren begünstigen bzw. beeinflussen die Bildung von N-Nitrosaminen [2,8-12]:

- hohe Konzentrationen der Reaktionspartner (nitrosierendes Agenz und sekundäres Amin) in flüssigen und festen Systemen,
- hoher Dampfdruck flüchtiger Reaktionspartner bzw. hoher Partialdruck gasförmiger Reaktionspartner bei Gasphasenreaktionen,
- hohe Prozess- bzw. Anwendungstemperaturen,
- die Anwesenheit von Katalysatoren (z.B. Formaldehyd, Thioharnstoff und einzelne Thiole, Halogenid- und Pseudohalogenid-Ionen, einzelne Metallionen),
- die Aktivität von Metalloberflächen, die ebenfalls eine katalytische Wirkung ausüben können,
- Lösungsmittel in bestimmten Fällen,
- Anwendungen mit Aerosolbildung.

(15) Inhibitoren hemmen die Bildung von N-Nitrosaminen. Als derartige Inhibitoren sind in der Literatur u.a. folgende Verbindungen genannt worden: primäre Amine und Aminoalkohole, primäre Aminosäuren, Ascorbinsäure und Ascorbinsäure-Derivate, bestimmte Thiole, Sulfamate, p-Aminobenzoesäure, Alkansulfonamide, α -Tocopherol und α -Tocopherol-Derivate [2,8-12]. Die Wirksamkeit eines Inhibitors muss unter realistischen Anwendungsbedingungen geprüft werden.

(16) 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 [8-12].

(17) Die Bildung von N-Nitrosaminen kann verhindert oder reduziert werden durch [2,8-12]

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 4.4),

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.

3 Informationsermittlung und Gefährdungsbeurteilung

Der Abschnitt „Informationsermittlung und Gefährdungsbeurteilung“ richtet sich insbesondere an die Arbeitgeber der Betriebe, die Korrosionsschutzmittel und entsprechende Materialien verwenden oder die Metalle mit anhaftenden Korrosionsschutzmitteln verarbeiten.

3.1 Informationsermittlung

(1) Die Informationsermittlung umfasst die Schritte Ermitteln, Beurteilen, Überprüfen und Dokumentieren (siehe auch TRGS 440 [13]).

(2) Die vom Arbeitgeber durchzuführende Informationsermittlung hinsichtlich der Zusammensetzung des Korrosionsschutzmittels bzw. des VCI-Papiers, der VCI-Folie, der VCI-Verpackung, des VCI-Öls usw. im Anlieferungszustand beinhaltet die Ermittlung

- des Gehalts an bereits vorhandenen N-Nitrosaminen,
- des Gehalts an nitrosierenden Agenzien und deren Vorstufen,
- des Gehalts an sekundären Aminen einschließlich verkappter sekundärer Amine.

(3) Liegen hierzu keine Informationen im Sicherheitsdatenblatt vor, muss der Arbeitgeber diese beim Hersteller des eingesetzten Korrosionsschutzmittels anfordern. Wenn die Information gemäß Nummer 3.1 Abs. 2 nicht vorliegt, dürfen die Korrosionsschutzmittel nicht eingesetzt werden.

(4) Die Informationsermittlung hinsichtlich des Einsatzes von Korrosionsschutzmitteln betrifft

- die mögliche Anwesenheit von N-Nitrosaminen in der Luft in Arbeitsbereichen, im Korrosionsschutzmittel, in VCI-Materialien, auf Oberflächen, in Verpackun-

- gen oder in bzw. auf anderen relevanten Materialien,
- die mögliche Anwesenheit von sekundären Aminen (einschließlich verkappter sekundärer Amine) in Vorratsbehältern, Leitungssystemen, Kreisläufen, in der Luft in Arbeitsbereichen, auf Oberflächen, in Verpackungen oder in bzw. auf anderen relevanten Materialien,
 - die mögliche Anwesenheit von nitrosierenden Agenzien und deren Vorstufen (z.B. Nitrit) in Vorratsbehältern, Leitungssystemen, Kreisläufen, in der Luft in Arbeitsbereichen (hier insbesondere nitrosierende Oxide des Stickstoffs und deren Vorstufen - siehe Nummer 2 Abs. 13), auf Oberflächen, in Verpackungen oder in bzw. auf anderen relevanten Materialien.
- (5) Ein besonderes Augenmerk ist auf diejenigen Vormaterialien und metallischen Erzeugnisse (siehe Nummer 2 Abs. 1) zu richten, für die der Vorlieferant keine Bestätigung der Abwesenheit von N-Nitrosaminen, sekundären Aminen (einschließlich verkappter sekundärer Amine) und nitrosierenden Agenzien (einschließlich Vorstufen) gibt oder für die die Lieferquelle unbekannt oder nicht eindeutig ist (z.B. in einigen Fällen bei Lieferungen aus dem Ausland).
- (6) Ein besonders hohes Risiko der Exposition von Beschäftigten gegenüber N-Nitrosaminen und anderen gefährlichen Inhaltsstoffen von Korrosionsschutzmitteln besteht bei denjenigen Verfahren und Anwendungen, bei denen es zu einer erheblichen Vernebelung (Aerosolbildung) kommt.

3.2 Vermischungsverbot

- (1) Korrosionsschutzmittel, die sekundäre Amine (einschließlich verkappter sekundärer Amine) gemäß Nummer 2 Abs. 8 oder 10 enthalten, dürfen nicht mit Korrosionsschutzmitteln oder anderen Zubereitungen, die nitrosierende Agenzien bzw. deren Vorstufen (z.B. Nitrit) enthalten, vermischt werden.
- (2) Dabei ist auch darauf zu achten, dass sich nicht der jeweils andere Reaktionspartner der N-Nitrosamin-Bildung (nitrosierbares sekundäres Amin oder nitrosierendes Agenz) auf Oberflächen befindet.

3.3 Einschleppung von sekundären Aminen

- (1) Die Einschleppung von sekundären Aminen (einschließlich verkappter sekundärer Amine) gemäß Nummer 2 Abs. 8 oder 10 sowie von Fremdstoffen und Verunreinigungen, die derartige sekundäre Amine enthalten oder in erheblicher Menge freisetzen, in sekundäraminfreie Korrosionsschutzmittel oder in Arbeitsbereiche, in denen mit Korrosionsschutzmitteln umgegangen wird, ist zu unterbinden.
- (2) Beim Einsatz von Korrosionsschutzmitteln, die nitrosierende Agenzien bzw. deren Vorstufen (wie Nitrit) gemäß Nummer 4.3 enthalten, ist besonders strikt auf den Ausschluss sekundärer Amine gemäß Nummer 2 Abs. 8 oder 10 zu achten.

3.4 Einschleppung oder Bildung nitrosierender Agenzien

- (1) Das Eindringen oder Einschleppen von nitrosierenden Agenzien oder deren Vorstufen in Korrosionsschutzmittel (insbesondere in wassergemischte Korrosionsschutzflüssigkeiten), die frei von nitrosierenden Agenzien und deren Vorstufen sind, oder in Arbeitsbereiche, in denen mit Korrosionsschutzmitteln umgegangen wird, ist zu vermeiden.
- (2) Äußere Quellen von nitrosierenden Agenzien, insbesondere nitrosierende Stickoxide und deren Vorstufen (infolge des Betriebs von Verbrennungsmotoren, gas- oder dieselbetriebenen Gabelstaplern, Schweißgeräten u.ä. sowie Zigaretten- und anderer Tabakrauch) sind möglichst fernzuhalten.
- (3) Die Einschleppung von nitrithaltigen Reinigungsmitteln, nitrithaltigen Härtesalzen, nitrithaltigen vorkonservierten Teilen u.ä. in Korrosionsschutzmittel oder in Arbeitsbereiche, in denen mit Korrosionsschutzmitteln umgegangen wird, ist möglichst zu vermeiden. Darauf ist insbesondere beim Import von vorkonservierten Teilen aus dem Ausland zu achten.
- (4) Die Bildung von Nitrit aus Nitrat infolge bakterieller Reduktion in wässrigen Systemen (Emulsionen und Lösungen) ist durch geeignete Maßnahmen soweit wie möglich zu vermeiden.
- (5) In Bereichen, in denen sekundäraminhaltige Korrosionsschutzmittel gemäß Nummer 4.2 eingesetzt werden, ist strikt auf die Vermeidung der Einschleppung oder Bildung von nitrosierenden Agenzien und deren Vorstufen zu achten.

3.5 Temperatur beim Einsatz von Korrosionsschutzmitteln

Erhöhte Temperaturen begünstigen die Bildung von N-Nitrosaminen und den Übertritt von N-Nitrosaminen in die Luft in Arbeitsbereichen und sollten daher soweit wie möglich vermieden werden. Das gilt insbesondere für Korrosionsschutzmittel, die noch sekundäre Amine gemäß Nummer 4.2 oder Nitrit bzw. andere nitrosierende Agenzien gemäß Nummer 4.3 enthalten.

3.6 Vermeidung von Hautkontakt

Hautkontakt gegenüber dem Korrosionsschutzmittel bzw. dem VCI-Material (siehe Nummer 1 Abs. 1) ist durch technische Maßnahmen auf das unvermeidliche Maß zu begrenzen. Bei Hautkontakt sind geeignete Schutzhandschuhe zu tragen, die einen Schutz vor dem Korrosionsschutzmittel gewährleisten. In diesem Zusammenhang wird auf die TRGS 401 [14] verwiesen. Bei einer Reihe von N-Nitrosaminen ist mit erheblicher Hautresorption zu rechnen.

4 Verwendungsbeschränkungen für Korrosionsschutzmittel, Ersatzstoffe

Im folgenden Abschnitt werden Korrosionsschutzmittel beschrieben, die nicht oder nur unter Befolgung besonderer Überwachungsmaßnahmen verwendet werden dürfen, sowie entsprechende Ersatzstoffe.

4.1 Abwesenheit von nitrosierenden Agenzien und sekundären Aminen

(1) Gemäß Gefahrstoffverordnung, insbesondere deren § 18 Abs. 1 und Anhang IV Nr. 31 [15], dürfen Korrosionsschutzmittel, die gleichzeitig sekundäre Amine (einschließlich verkappter sekundärer Amine) gemäß Nummer 2 Abs. 8 oder 10 und nitrosierende Agenzien (einschließlich Vorstufen) enthalten, nicht eingesetzt werden.

(2) Ein sehr niedriger Gehalt an derartigen sekundären Aminen, der infolge von Nebenprodukten und Verunreinigungen in technischen Produkten (Komponenten und Inhaltsstoffe von Korrosionsschutzmitteln) zustande kommt, ist bis zur Höhe des in Nummer 4.2 Abs. 6 genannten Maximalwertes zulässig. Korrosionsschutzmittel, deren Gehalt an derartigen sekundären Aminen unter den in Nummer 4.2 Abs. 6 genannten Konzentrationsgrenzen (bezogen auf das Fertigprodukt) liegt, fallen folglich nicht unter diese Regelung.

4.2 Korrosionsschutzmittel, die sekundäre Amine enthalten

(1) Korrosionsschutzmittel, die freie oder verkappte sekundäre Amine gemäß Nummer 2 Abs. 8 bzw. 10 enthalten, müssen während ihres Einsatzes gemäß Nummer 5.2 und ggf. Nummer 5.4 im Hinblick auf die Entstehung von N-Nitrosaminen überwacht werden.

(2) Bei der Herstellung bzw. dem Einsatz von solchen Korrosionsschutzmitteln soll hinsichtlich der Konzentration von krebserzeugenden N-Nitrosaminen der Kategorien 1 und 2 in der Luft in Arbeitsbereichen der Stand der Technik eingehalten werden (siehe Nummer 5.2 und 5.3).

(3) Als Stand der Technik (krebserzeugende N-Nitrosamine der Kategorien 1 und 2 in der Luft in Arbeitsbereichen) ist ein Wert von $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ anzusehen (siehe TRGS 552 Nummer 4.3).

(4) In Zubereitungen bzw. Materialien sind die Konzentrationsgrenzen für krebserzeugende N-Nitrosamine der Kategorie 1 oder 2 gemäß TRGS 905 Nummer 4 einzuhalten (siehe Nummer 5.4).

(5) Beim Einsatz von tertiären und primären Aminen, deren technische Qualitäten derartige sekundäre Amine (einschließlich verkappter sekundärer Amine) enthalten, ist auf eine möglichst hohe Reinheit der technischen Produkte zu achten.

(6) Der Gehalt an sekundären Aminen im Fertigprodukt darf

- für VCI-Verpackungsmaterialien (mit einem Aktivsubstanzgehalt von bis zu 10 %) 0,02 %,
- für alle übrigen Korrosionsschutzmittel und VCI-Materialien 0,2 %

nicht überschreiten. Dieser Gehalt darf nicht durch gezielte Zumischung von sekundären Aminen erreicht werden.

(7) Die Informationen über den Gehalt an sekundären Aminen bzw. die Reinheit technischer Produkte (z.B. technische primäre und tertiäre Amine) müssen in dem vom Hersteller zu liefernden Sicherheitsdatenblatt (z.B. dessen Abschnitt 3) enthalten sein, auch wenn diese sekundären Amine nicht als gefährliche Stoffe einzustufen sind. Andernfalls sind sie gemäß § 7 GefStoffV vom Hersteller zu beschaffen.

4.3 Korrosionsschutzmittel, die nitrosierende Agenzien oder deren Vorstufen enthalten

(1) VCI-Materialien (einschließlich VCI-Öle), Korrosionsschutzfette und -waxe und nichtwassermischbare Korrosionsschutzflüssigkeiten, die mehr als 1,0 % Nitrit (bestimmt als Natriumnitrit) oder mehr als 0,1 % anderer nitrosierender Agenzien (z.B. Nitrophenole, Dinitrophenole oder Nitrosophenole) oder deren Vorstufen enthalten, dürfen nur unter Befolgung der Überwachungsmaßnahmen gemäß Nummer 5.3 eingesetzt werden.

(2) Eine Absenkung des Gehalts an Nitrit auf unter 0,5 % ist anzustreben.

(3) Wassermischbare und wassergemischte Korrosionsschutzmittel dürfen im Anlieferungszustand kein Nitrit und keine anderen nitrosierenden Agenzien einschließlich deren Vorstufen enthalten (siehe GefStoffV, insbesondere deren § 18 Abs. 1 und Anhang IV Nr. 31).

(4) Die notwendigen Informationen über den Gehalt an Nitrit und anderen nitrosierenden Agenzien sowie deren Vorstufen müssen in dem vom Hersteller zu liefernden Sicherheitsdatenblatt enthalten sein, auch wenn diese Stoffe nicht als gefährliche Stoffe einzustufen sind. Andernfalls sind sie gemäß § 7 GefStoffV vom Hersteller zu beschaffen.

4.4 Ersatzstoffe

(1) Soweit Korrosionsschutzmittel eingesetzt werden, die sekundäre Amine (einschließlich verkappter sekundärer Amine) gemäß Nummer 2 Abs. 8 oder 10 oder nitrosierende Agenzien bzw. deren Vorstufen enthalten, ist zu prüfen, ob sie durch technisch gleichwertige Produkte ersetzt werden können, die frei von derartigen sekundären Aminen (einschließlich verkappter sekundärer Amine) bzw. frei von nitrosierenden Agenzien und deren Vorstufen sind und die keine anderen Gefährdungen beinhalten.

(2) Primäre Amine bzw. primäre Alkanolamine werden als geeignete Ersatzstoffe für sekundäre Amine bzw. sekundäre Alkanolamine angesehen, da primäre Amine und primäre Alkanolamine keine stabilen N-Nitrosamine bilden (siehe auch TRGS 611). Nach dem Stand der derzeitigen wissenschaftlichen Erkenntnis kann davon ausgegangen werden, dass primäre Amine und primäre Alkanolamine die Bildung von N-Nitrosaminen aufgrund ihrer Inhibitorwirkung hemmen (siehe auch Nummer 2 Abs. 15).

5 Überwachungsmaßnahmen beim Einsatz von Korrosionsschutzmitteln

(1) Die nachfolgenden Überwachungsmaßnahmen sind insbesondere von den Arbeitgebern derjenigen Betriebe, die Korrosionsschutzmittel und entsprechende Materialien (siehe Nummer 1 Abs. 1) einsetzen und handhaben, zu befolgen.

(2) Darüber hinaus gelten sie auch für die Herstellung von Korrosionsschutzmitteln und von VCI-Materialien. Sie richten sich damit auch an die Arbeitgeber der herstellenden Betriebe.

5.1 Korrosionsschutzmittel, die frei von sekundären Aminen und nitrosierenden Agenzien sind

(1) Für Korrosionsschutzmittel, die weder sekundäre Amine gemäß Nummer 2 Abs. 8 oder 10 noch nitrosierende Agenzien enthalten, besteht keine Verpflichtung zu Überwachungsmaßnahmen.

(2) Für diese Freistellung von den Überwachungsmaßnahmen gelten folgende Konzentrationsgrenzen:

- Gemäß Nummer 4.2 Abs. 6 darf der Gehalt an sekundären Aminen gemäß Nummer 2 Abs. 8 und 10 in VCI-Verpackungsmaterialien (mit einem Aktivsubstanzgehalt von bis zu 10 %) 0,02 % (bezogen auf das Fertigprodukt) und in allen übrigen Korrosionsschutzmitteln und VCI-Materialien 0,2 % (bezogen auf das Fertigprodukt) nicht übersteigen.
- Gemäß Nummer 4.3 Abs. 1 darf in VCI-Materialien, Korrosionsschutzfetten und -wachsen und nichtwassermischbaren Korrosionsschutzflüssigkeiten der Gehalt an Nitrit 1,0 % (bestimmt als Natriumnitrit und bezogen auf die Zubereitung oder das VCI-Material) oder der Gehalt an anderen nitrosierenden Agenzien 0,1 % (bezogen auf die Zubereitung oder das VCI-Material) nicht übersteigen.

5.2 N-Nitrosamin-Gehalt in der Luft in Arbeitsbereichen im Falle von Korrosionsschutzmitteln, die sekundäre Amine enthalten

(1) Beim Einsatz von Korrosionsschutzmitteln, die sekundäraminhaltige Komponenten und Inhaltsstoffe gemäß Nummer 4.2 enthalten, sind regelmäßige N-Nitrosamin-Untersuchungen in der Luft in Arbeitsbereichen durchzuführen. Es ist dasjenige N-Nitrosamin zu messen, das durch Nitrosierung des eingesetzten sekundären Amins gebildet werden kann (z.B. N-Nitroso-morpholin im Falle der Anwesenheit von Morpholin oder Morpholin-Derivaten).

(2) Diese Messverpflichtung besteht nicht, wenn der Gehalt an sekundären Aminen (einschließlich verkappter sekundärer Amine) gemäß Nummer 2 Abs. 8 und 10 im Fertigprodukt die in Nummer 4.2 Abs. 6 genannten Konzentrationsgrenzen nicht übersteigt.

(3) Bei der Herstellung bzw. dem Einsatz derartiger Korrosionsschutzmittel soll hinsichtlich der Konzentration von krebserzeugenden N-Nitrosaminen der Kategorien

1 und 2 in der Luft in Arbeitsbereichen der Stand der Technik eingehalten werden. Als diesbezüglicher Stand der Technik ist ein Wert von $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ anzusehen (siehe Nummer 4.3 der TRGS 552).

(4) Für die N-Nitrosamin-Messungen in der Luft in Arbeitsbereichen gelten im Übrigen die in der TRGS 402 [16] enthaltenen Regeln und Bestimmungen.

5.3 N-Nitrosamin-Messungen in der Luft in Arbeitsbereichen im Falle von Korrosionsschutzmitteln, die nitrosierende Agenzien und deren Vorstufen (z.B. Nitrit) enthalten

(1) Beim Einsatz von VCI-Materialien (einschließlich VCI-Ölen), von Korrosionsschutzfetten und -wachsen und von nichtwassermischbaren Korrosionsschutzflüssigkeiten, die mehr als 1,0 % Nitrit bzw. mehr als 0,1 % anderer nitrosierender Agenzien gemäß Nummer 4.3 enthalten, ist ebenfalls durch Messungen in der Luft in Arbeitsbereichen gemäß TRGS 402 sicherzustellen, dass keine signifikante N-Nitrosamin-Bildung stattfindet.

(2) Bei der Herstellung bzw. dem Einsatz derartiger Korrosionsschutzmittel soll hinsichtlich der Konzentration von krebserzeugenden N-Nitrosaminen der Kategorien 1 und 2 in der Luft in Arbeitsbereichen der Stand der Technik eingehalten werden. Als diesbezüglicher Stand der Technik ist ein Wert von $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ anzusehen (siehe Nummer 4.3 der TRGS 552).

5.4 N-Nitrosamin-Gehalt von Korrosionsschutzflüssigkeiten, die sekundäre Amine enthalten und die im Kreislaufverfahren betrieben werden

(1) Korrosionsschutzflüssigkeiten (z.B. Emulsionen und Lösungen), die sekundäre Amine gemäß Nummer 2 Abs. 8 und 10 bzw. gemäß Nummer 4.2 enthalten und die im Kreislaufverfahren (z.B. in Spritz- oder Tauchanlagen) betrieben werden, müssen hinsichtlich ihres N-Nitrosamin-Gehalts regelmäßig überwacht werden. Es ist die Konzentration desjenigen N-Nitrosamins zu messen, das durch Nitrosierung des im Korrosionsschutzmittel enthaltenen sekundären Amins gebildet werden kann (siehe Nummer 5.2).

(2) Es gelten folgende Untersuchungsintervalle:

- Liegt die N-Nitrosamin-Konzentration unter der halben Konzentrationsgrenze gemäß Nummer 4 der TRGS 905 (siehe Absatz 3), findet die nächste Untersuchung nach 6 Monaten statt.
- Liegt die N-Nitrosamin-Konzentration zwischen der halben Konzentrationsgrenze und der Konzentrationsgrenze gemäß Nummer 4 der TRGS 905 findet die nächste Untersuchung nach 3 Monaten statt.

(3) Die Konzentrationsgrenzen für krebserzeugend, Kategorie 1 oder 2 in Zubereitungen und Materialien gemäß Nummer 4 der TRGS 905 betragen

- für N-Nitroso-diethanolamin CAS-Nr. 1116-54-7 0,0005 % (5 mg/kg),
- für N-Nitroso-morpholin CAS-Nr. 59-89-2 0,0001 % (1 mg/kg).

(4) Wird diese Konzentrationsgrenze überschritten, ist die betroffene Zubereitung bzw. das betroffene Material als krebserzeugend Kategorie 1 oder 2 anzusehen. In diesem Falle gelten die Bestimmungen des § 11 GefStoffV, d.h. es sind die Maßnahmen der Schutzstufe 4 zu befolgen.

(5) Für N-Nitroso-piperazin und N,N'-Dinitroso-piperazin sind bislang noch keine stoffspezifischen Konzentrationsgrenzen für die Einstufung von Zubereitungen festgelegt worden. Es wird empfohlen, bis zur Festlegung der stoffspezifischen Konzentrationsgrenzen sich an der Höhe der Konzentrationsgrenze für N-Nitrosomorpholin zu orientieren.

Literatur

- [1] DIN EN ISO 8044, Ausgabe 1999-11: Korrosion von Metallen und Legierungen - Grundbegriffe und Definitionen, Beuth-Verlag, Berlin (1999)
- [2] Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 552: „N-Nitrosamine“
- [3] Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV) vom 23.12.2004, BGBl. I S. 3758
- [4] M. Rucker, W. Boveleth, I. Spiegelhalder, D. Breuer, Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft, 63, S. 187-191 (2003)
- [5] G. Reinhard, S. Lautner, E. Hallier, Zbl. Arbeitsmed., 50, S. 404-410 (2000)
- [6] EU-Richtlinie 67/548/EWG vom 27.6.1967 über die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe, einschließlich der Anpassungsrichtlinien
- [7] Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 905: „Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe“
- [8] Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 611: „Verwendungsbeschränkungen für wassermischbare bzw. wassergemischte Kühlschmierstoffe, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können“
- [9] M. L. Douglass, B. L. Kabacoff, G. A. Anderson, M. C. Cheng, J. Soc. Cosmet. Chem., 29, S. 581-606 (1978)
- [10] M. J. Hill (Herausgeber), Nitrosamines, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1988)
- [11] R. Preussmann (Herausgeber), Das Nitrosamin-Problem, DFG-Bericht, Verlag Chemie, Weinheim (1983)
- [12] R. N. Loepky, C. J. Michejda (Herausgeber), Nitrosamines and Related N-Nitroso Compounds – Chemistry and Biochemistry, ACS Symposium Series 553, Washington D. C. (1994)
- [13] Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 440: „Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen durch Gefahrstoffe am Arbeitsplatz“
- [14] Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 401: „Gefährdung durch Hautkontakt - Ermittlung, Beurteilung, Maßnahmen“

- [15] Verordnung zur Umsetzung der EG-Richtlinien 2002/44/EG und 2003/10/EG, Artikel 4 (Änderung der Gefahrstoffverordnung) vom 6.3.2007, BGBl. I Nr. 8 S. 261, S. 276
- [16] Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 402: „Ermittlung und Beurteilung der Konzentration gefährlicher Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen“

Anlage

Anlage: Untersuchungsmethoden für die Überwachung von Korrosionsschutzmitteln

Anlage zu TRGS 615

Untersuchungsmethoden für die Überwachung von Korrosionsschutzmitteln

N-Nitroso-diethanolamin (NDELA)

- in der Luft in Arbeitsbereichen BGI 505-36 (BIA 8183)
- in Emulsionen und Lösungen BGI 505-36, Anhang
- in VCI-Papieren/Folien BGIA-Arbeitsmappe 30. Lfg. IV/03

N-Nitroso-morpholin (NMOR)

- in der Luft in Arbeitsbereichen BGI 505-23 (BIA 8196)*
- in Emulsionen und Lösungen BGIA-Methode 30. Lfg. IV/03
- in VCI-Papieren/Folien BGIA-Methode 30. Lfg. IV/03*

* Diese Verfahren sind auch für andere leicht flüchtige N-Nitrosamine geeignet (s. auch [4]).

N-Nitroso-dicyclohexylamin

N-Nitroso-piperazin

N,N'-Dinitroso-piperazin

Gesamt-N-Nitrosamine

z.Zt. keine valide und öffentlich publizierte Methode verfügbar