Quelle: https://www.arbeitssicherheit.de//document/df9d6e31-f6d5-3921-b4f9-678f03ec6d86

Bibliografie	
Titel	Technische Regeln für Gefahrstoffe - Verwendungsbeschränkungen für Korrosionsschutzmittel, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können (TRGS 615)
Amtliche Abkürzung	TRGS 615
Normtyp	Technische Regel
Normgeber	Bund
Gliederungs-Nr.	Keine FN

Abschnitt 2 TRGS 615 - 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,	Öl	niedrige oder mittlere Viskosität	Tauchen, Sprühen, Streichen, Walzen (vorzugsweise ohne Erwärmen)

© 2024 Wolters Kluwer Deutschland GmbH

Typ	Einsatzform	Eigenschaft	Anwendungsart
z.B. nichtwassermischbare organische Flüssigkeiten, die wasserverdrängend wirken und korrosionsschützende Dünnfilme hinterlassen (Dewatering Fluids mit Korrosionsschutz)	Öl	mittlere Viskosität	Tauchen, Sprühen
Nichtwassermischbare lösemittelfreie Korrosionsschutzflüssigkeite	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 Grad Celsius)	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.

© 2024 Wolters Kluwer Deutschland GmbH

(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'-Dinitros-opiperazin	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 (1) 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 (2). 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 (3):

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

© 2024 Wolters Kluwer Deutschland GmbH

-	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(4)).

(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 µg/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 Verwendungsbeschränkungen 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. (5):

- bestimmte Oxide des Stickstoffs (N_20_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 (6):

- 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.

© 2024 Wolters Kluwer Deutschland GmbH

(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, [alpha]-Tocopherol und [alpha]-Tocopherol-Derivate (7). 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).

(17) Die Bildung von N-Nitrosaminen kann verhindert oder reduziert werden durch (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 4.4),

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-Aminobenzoesaure, Alkansulfonamide, [alpha]-Tocopherol und [alpha]-Tocopherol-Derivate, einzelne Phenole); als besonders geeignete Inhibitoren in wässrigen Systemen haben sich eine Reihe primärer Amine und primärer Alkanolamine erwiesen,

5. UV-Licht.

Fußnoten

(1) Amtl. Anm.: EU-Richtlinie 67/548/EWG vom 27. 6. 1967 über die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe, einschließlich der Anpassungsrichtlinien

(2) Amtl. Anm.: Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 905: "Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe"

(3) Amtl. Anm.: M. Rocker, W. Boveleth, I. Spiegelhalder, D. Breuer, Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft, 63, 5.187-191 (2003)
G. Reinhard, S. Lautner, E. Hallier, Zbl. Arbeitsmed., 50, S. 404-410 (2000)

(4) Amtl. Anm.: Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 611: "Verwendungsbeschränkungen für wassermischbare bzw. wassergemischte Kühlschmierstoffe, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können"

(5) Amtl. Anm.: M. L. Douglass, B. L. Kabacoff, G. A. Anderson, M. C. Cheng, J. Soc. Cosmet. Chem., 29, S. 581-606 (1978)
M. J. Hill (Herausgeber), Nitrosamines, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1988)
R. Preussmann (Herausgeber), Das Nitrosamin-Problem, DFG-Bericht, Verlag Chemie, Weinheim (1983)
R. N. Loeppky, C. J. Michejda (Herausgeber), Nitrosamines and Related N-Nitroso Compounds - Chemistry and Biochemistry, ACS Symposium Series 553, Washington D. C. (1994)

© 2024 Wolters Kluwer Deutschland GmbH

Fußnoten

(6) Amtl. Anm.: Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 552: "N-Nitrosamine"
Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 611: "Verwendungsbeschränkungen für wassermischbare bzw. wassergemischte Kühlschmierstoffe, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können"
M. L. Douglass, B. L. Kabacoff, G. A. Anderson, M. C. Cheng, J. Soc. Cosmet. Chem., 29, S. 581-606 (1978)
M. J. Hill (Herausgeber), Nitrosamines, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1988)
R. Preussmann (Herausgeber), Das Nitrosamin-Problem, DFG-Bericht, Verlag Chemie, Weinheim (1983)
R. N. Loeppky, C. J. Michejda (Herausgeber), Nitrosamines and Related N-Nitroso Compounds - Chemistry and Biochemistry, ACS Symposium Series 553, Washington D. C. (1994)

(7) Amtl. Anm.: Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 552: "N-Nitrosamine"
Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 611: "Verwendungsbeschränkungen für wassermischbare bzw. wassergemischte Kühlschmierstoffe, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können"
M. L. Douglass, B. L. Kabacoff, G. A. Anderson, M. C. Cheng, J. Soc. Cosmet. Chem., 29, S. 581-606 (1978)
M. J. Hill (Herausgeber), Nitrosamines, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1988)
R. Preussmann (Herausgeber), Das Nitrosamin-Problem, DFG-Bericht, Verlag Chemie, Weinheim (1983)
R. N. Loeppky, C. J. Michejda (Herausgeber), Nitrosamines and Related N-Nitroso Compounds - Chemistry and Biochemistry, ACS Symposium Series 553, Washington D. C. (1994)

(8) Amtl. Anm.: Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 611: "Verwendungsbeschränkungen für wassermischbare bzw. wassergemischte Kühlschmierstoffe, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können"
M. L. Douglass, B. L. Kabacoff, G. A. Anderson, M. C. Cheng, J. Soc. Cosmet. Chem., 29, S. 581-606 (1978)
M. J. Hill (Herausgeber), Nitrosamines, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1988)
R. Preussmann (Herausgeber), Das Nitrosamin-Problem, DFG-Bericht, Verlag Chemie, Weinheim (1983)
R. N. Loeppky, C. J. Michejda (Herausgeber), Nitrosamines and Related N-Nitroso Compounds - Chemistry and Biochemistry, ACS Symposium Series 553, Washington D. C. (1994)

(9) Amtl. Anm.: Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 552: "N-Nitrosamine"
Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 611: "Verwendungsbeschränkungen für wassermischbare bzw. wassergemischte Kühlschmierstoffe, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können"
M. L. Douglass, B. L. Kabacoff, G. A. Anderson, M. C. Cheng, J. Soc. Cosmet. Chem., 29, S. 581-606 (1978)
M. J. Hill (Herausgeber), Nitrosamines, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1988)
R. Preussmann (Herausgeber), Das Nitrosamin-Problem, DFG-Bericht, Verlag Chemie, Weinheim (1983)
R. N. Loeppky, C. J. Michejda (Herausgeber), Nitrosamines and Related N-Nitroso Compounds - Chemistry and Biochemistry, ACS Symposium Series 553, Washington D. C. (1994)

© 2024 Wolters Kluwer Deutschland GmbH