

Der Ärztliche Sachverständigenbeirat beim Bundesministerium für Arbeit und Sozialordnung – Sektion "Berufskrankheiten" – hat empfohlen, in die Anlage der Berufskrankheiten-Verordnung folgende neue Berufskrankheit aufzunehmen:

**"Lungenkrebs durch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe bei Nachweis der Einwirkung einer kumulativen Dosis von mindestens 100 Benzo[a]pyren-Jahren  $[(\mu\text{g}/\text{m}^3)\times\text{Jahre}]$ "**

Die hierzu von der Sektion "Berufskrankheiten" erarbeitete wissenschaftliche Begründung lautet wie folgt:

## **1. Aktueller Erkenntnisstand**

### **1.1 Chemische Charakteristik der ursächlich schädigenden Einwirkung**

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind eine Gruppe von Substanzen mit 3 bis mehr als 6 aromatischen Ringsystemen. Diese Substanzgruppe enthält viele hundert Substanzen, arbeitsmedizinisch-toxikologisch sind bislang jedoch nur ca. 40 PAK genauer untersucht (IARC 1983, Henschler 1984). Die Strukturformeln einiger gut untersuchter PAK sind in Abbildung 1 dargestellt.

### **1.2 Probenahme- und Analyseverfahren**

Die Probenahme partikelförmiger oder an Partikel adsorbierter PAK, auch von Benzo[a]pyren (BaP), erfolgt durch Erfassung der einatembaren Partikelfraktion und Abscheidung auf Filtern (Glasfaserfilter, Teflonfilter). Von den beladenen Filtern werden BaP und andere PAK mit einem Lösungsmittel extrahiert. Zur analytischen Bestimmung stehen (ggf. nach weiteren Anreicherungs- und Reinigungsschritten) mit der Dünnschicht-, der Gaschromatographie und der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie verschiedene Analysemethoden zur Verfügung (Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften 1997).

Bei der Ableitung des kumulativen BaP-Dosiswertes wurden Messungen auf Basis von CTPV (coal tar pitch volatiles; mit einem Lösungsmittel extrahierbarer Anteil) und mit Hilfe eines Probenahmekopfes durchgeführt, dessen Erfassungs-Charakteristik nicht dokumentiert ist (NIOSH 1994). Bei Überprüfung und Anwendung dieser Ergebnisse auf die in Deutschland üblichen Randbedingungen und Verfahren mußten sowohl die stoffinhaltlichen Beziehungen von CTPV zu BaP als auch die probenahmetechnischen

Unterschiede im Hinblick auf die einatembare Aerosolfraction beachtet und quantifiziert werden.

Durch umfangreiche Untersuchungen konnte der durchschnittliche BaP-Gehalt im CTPV mit ca. 0,8 % ermittelt werden (Hahn et al. 1995, Armstrong et al. 1994).

Probenahmetechnisch war zu beachten, daß in den USA und Kanada bei der Bestimmung der BaP-Gehalte in der Luft am Arbeitsplatz häufig Probenahmesysteme verwendet wurden, die als sog. "total dust sampler" nicht den Anforderungen der Norm EN 481 entsprechen. Die seit langem in Deutschland gebräuchlichen Probenahmesysteme für die einatembare Staubfraction erfüllen im Bereich geringer und mittlerer Umgebungsluftgeschwindigkeiten die EN 481 (Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit 1996).

Ein Vergleich des Berufsgenossenschaftlichen Instituts für Arbeitssicherheit zwischen den amerikanischen und dem in der Bundesrepublik üblichen Meßverfahren ergab bislang für ein erstes Meßwerte-Kollektiv keine relevanten Unterschiede der Höhe der BaP-Konzentration.

### **1.3 Vorkommen und Gefahrenquellen**

Die wesentlichen Expositionsquellen von Benzo[a]pyren und anderen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe am Arbeitsplatz sowie die dabei in der Vergangenheit aufgetretene Expositionshöhe werden im BaP-Jahres-Report des Hauptverbandes der gewerblichen Berufsgenossenschaften dargestellt.

#### **1.3.1 Kokereien und Generatorgasherstellung**

Für die Herstellung von Koks werden Steinkohle oder Braunkohle in Kokereien unter Luftabschluß erhitzt und dabei die flüchtigen Bestandteile ausgetrieben. In einer modernen Steinkohlenkokerei wird gemahlene Steinkohle von der Kokereiofendecke oder der Seite mit einem Füllwagen in die Ofenkammern verfüllt, die in Batterien von 10 bis 100 Öfen angeordnet sind. Der Ofen wird anschließend versiegelt und die Verkokung bei 1000 bis 1400 °C über 16 bis 35 Stunden, je nach gewünschter Koksart, durchgeführt. Die während des Verkokungsprozesses freiwerdenden Kokereirohgase werden in Nebenbetrieben weiterverarbeitet und Steinkohlenteer sowie aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol gewonnen. Nach dem Verkokungsprozeß wird die Ofenkammer auf einer Seite geöffnet und der Koks von der anderen Seite mit einer Drückmaschine herausgepreßt. Dabei fällt der heiße Koks auf einen Eisenbahnwaggon und wird danach mit Wasser gelöscht oder mit Luft gekühlt (IARC 1984).

Kokereiarbeiter sind bei der Arbeit durch freiwerdende Kokereirohgase in der Regel einer hohen PAK-Exposition ausgesetzt. Messungen in älteren Kokereien in der Bundesrepublik Ende der 70er Jahre ergaben 8-Stunden-Mittelwerte der

Benzo[a]pyren-Konzentration auf der Ofendecke zwischen 22 und 33  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  und an der Ofenseite zwischen 1 und 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Blome 1981). Zum Vergleich: die heutige technische Richtkonzentration für Benzo[a]pyren in Kokereien und Strangpechanlagen beträgt 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , ansonsten 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Kokereiarbeiter scheiden im Vergleich zu unbelasteten Kontrollprobanden im Urin vermehrt Hydroxy-PAK aus. Beispielsweise lag die Konzentration von Gesamt-Hydroxyphenanthren bei Kokereiarbeitern um den Faktor 21 über der von unbelasteten Personen (70,3 versus 3,5  $\mu\text{g}/\text{l}$ ). Ähnliche Konzentrationsunterschiede fanden sich für Hydroxyfluoranthren, -pyren, -chrysen und -benzo[a]pyren (Grimmer et al. 1991). Für eine Übersicht der PAK-Exposition in Kokereien siehe IARC (1984).

Die Vergasung von Kohle für die Herstellung von Generator- oder Stadtgas wurde Anfang des 19. Jahrhunderts entwickelt. Bis in die Mitte dieses Jahrhunderts besaßen die meisten großen Städte eine eigene Gasfabrik für die Herstellung von Stadtgas. Verschiedene Techniken standen dafür zur Verfügung. In den älteren Anlagen wurde Steinkohlenpulver in horizontal oder vertikal angeordneten Generatoren auf 1000 bis 1200 °C für 8 bis 10 Stunden erhitzt und die gasförmigen Bestandteile für die Herstellung von Generator- oder Stadtgas ausgetrieben. Das dabei entstehende Rohgas wurde anschließend gereinigt und stand dann für den Verbrauch bereit. Bei einer anderen Methode wurde Wasserdampf über rotglühende Kohle geleitet, um Generator- oder Stadtgas zu erzeugen. In moderneren Vergasungsverfahren, z. B. im Lurgivergaser, wird statt dessen reiner Sauerstoff über rotglühende Kohle geleitet (IARC 1984).

In der Atemluft von Beschäftigten in Gasgeneratoren wurde eine Konzentration von Benzo[a]pyren zwischen 0,2 und 4,8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  festgestellt (IARC 1984). Die PAK-Exposition von Beschäftigten in Gasgeneratoren liegt somit im Bereich der PAK-Exposition der Beschäftigten an der Kokereiofenseite und ist deutlich niedriger als die von Beschäftigten auf der Ofendecke von Kokereien.

### **1.3.2 Teerraffinerien**

1981 wurden in der Bundesrepublik 1,1 Mio. t Steinkohlenteer in Kokereien und Gaswerken produziert. Diese wurden zu 99 % in Teerraffinerien weiterverarbeitet (IARC 1985). In Teerraffinerien wird Steinkohlenteer erhitzt, wobei verschiedene Destillationsfraktionen abgeschieden werden.

Beschäftigte in Teerraffinerien sind durch Emissionen in der Anlage teilweise einer hohen PAK-Exposition ausgesetzt. Schunk (1979) stellte in einer Teerraffinerie in der ehemaligen DDR eine Exposition mit Gesamt-PAK in Höhe von 29  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  fest, darunter Benzo[a]pyren in Höhe von 3,6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Veröffentlichte Meßwerte über die PAK-Exposition in Teerraffinerien liegen ansonsten nicht vor (IARC 1985).

### **1.3.3 Elektrographitindustrie**

Werkstoffe aus Kohlenstoff und Elektrographit werden als Elektroden in der Stahl- und Aluminiumindustrie oder als leitende Materialien in der Elektroindustrie verwendet. Elektrographit wird aus einer Mischung von Steinkohlenteerpech und Petrolkoks hergestellt. Diese Produkte werden zur sogen. Grünkohle gemischt, anschließend in die gewünschte Form gepreßt, bei 1200 °C gesintert, bei 2800 °C graphitiert sowie abschließend mit Steinkohlenteerpech imprägniert (Franck und Knop 1979).

Durch Emissionen in den Mischern sowie Staub- und Rauchbelastungen beim Pressen und Imprägnieren kann es in der Elektrographitindustrie zu einer erheblichen PAK-Exposition kommen. Blome (1983) berichtete über Extremwerte der Benzo[a]pyrenexposition bis zu 600 µg/m<sup>3</sup> im Bereich einer Steinkohlenteerpechmühle, 41 µg/m<sup>3</sup> im Bereich der Mischerei, 48 µg/m<sup>3</sup> in der Presserei und 3,9 µg/m<sup>3</sup> in der Sinteranlage. Andere veröffentlichte Meßwerte liegen deutlich niedriger, zeigen aber häufig Werte über dem gegenwärtigen TRK-Wert für Benzo[a]pyren in Höhe von 2 µg/m<sup>3</sup> (Tobias et al. 1987).

### **1.3.4 Aluminiumherstellung**

Metallisches Aluminium wird aus Aluminiumoxid, das in Kryolith (Na<sub>3</sub>[AlF<sub>6</sub>]) zur Schmelzpunktsenkung gelöst wurde, durch Elektrolyse bei ca. 950 °C gewonnen. Dazu werden 2 Verfahren eingesetzt. Im sogen. Prebake-Verfahren werden fertig graphitierte Elektrographitelektroden eingesetzt. Im sogen. Söderberg-Verfahren wird noch grüne, ungebrannte Elektrographitkohle als Elektrode verwendet, die durch die Hitze der Aluminiumoxidschmelze graphitiert. Derweil die im Prebake-Verfahren gewonnenen Elektroden PAK-frei sind, enthalten die grünen Söderbergelektroden große Mengen an PAK, die während der Elektrolyse in der heißen Aluminiumoxidschmelze ausgetrieben werden (IARC 1984). Während in der Elektrolysehalle mit Prebake-Verfahren nur eine geringe Benzo[a]pyren-Konzentration von < 0,1 µg/m<sup>3</sup> festgestellt wurde, fand sich in Söderberganlagen oft eine hohe PAK-Exposition mit einer Benzo[a]pyren-Konzentration von häufig 20 bis 30 µg/m<sup>3</sup> (Shuler und Bierbaum 1974, Björseth et al. 1978, Lindstedt und Sollenberg 1982, IARC 1984).

### **1.3.5 Eisen- und Stahlerzeugung**

Steinkohlenteer wird im Hochofenbereich als Stopfmasse und für die Rinnenzustellung verwendet. Weiterhin wird Steinkohlenteer als Stampfmasse für die Auskleidung von Schmelzaggregaten und bei der Zustellung von basischen Pfannen verwendet (Blome 1983).

Tabelle 1 ist die Konzentration von Benzo[a]pyren in der Atemluft an verschiedenen Arbeitsplätzen in der eisen- und stahlerzeugenden Industrie zu entnehmen. Teilweise war der heutige TRK-Wert für Benzo[a]pyren in Höhe von 2 µg/m<sup>3</sup> überschritten.

### **1.3.6 Gießereien**

Während des Gießvorganges kann es zu einer pyrolytischen Umsetzung von kohlenstoffhaltigen Additiven im Formsand wie Steinkohlenteerpech, Steinkohlenpulver, Holzmehl, Getreidemehl etc. zu PAK kommen. Diese kohlenstoffhaltigen Additive werden als Glanzbildner bezeichnet und verhindern eine Reaktion des gegossenen Metalls mit der quarzsandhaltigen Form (IARC 1984). Experimentelle Untersuchungen ergaben, daß die PAK-Bildung nach dem Gießen bei der Verwendung von Steinkohlenteerpech als Glanzbildner am größten ist, gefolgt von Steinkohlenpulver und Holzmehl (Schimberg et al. 1981).

Messungen der Benzo[a]pyren-Konzentration in Gießereien ergaben überwiegend Konzentrationen unter  $1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Zdrasil und Picha 1962, Verma et al. 1982, Knecht et al. 1986, Coenen 1988). Lediglich in Gießereien, in denen Steinkohlenteerpech als Glanzmittel verwendet wurde, lag die mittlere Benzo[a]pyren-Konzentration bei  $5,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  mit Spitzen bis  $12,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  beim Ausleeren der Form (Schimberg et al. 1980).

### **1.3.7 Straßenbau**

Beim Straßenbau wurde bis Ende der 60er Jahre üblicherweise Steinkohlenteerpech als Binder von Splitt und Kies verwendet. Unterschieden wird die Tränk- von der Mischmakadambauweise. Bei der Tränkmakadambauweise wird das auf ca.  $100^\circ\text{C}$  erhitzte Steinkohlenteerpech mit einer Spritze auf eine Schotterschicht aufgetragen, Splitt aufgetragen und der Belag festgewalzt. Bei der Mischmakadambauweise wird ein Gemisch zwischen Steinkohlenteerpech und Splitt, welches auf ca.  $120^\circ\text{C}$  erhitzt wird, per Hand oder mit einer Fertigungsmaschine auf den vorbereiteten Straßenunterbau aufgetragen und anschließend mit Walzen verfestigt. Seit Ende der 60er Jahre wird als Binder hauptsächlich Bitumen und teilweise auch eine Mischung aus Bitumen und Steinkohlenteerpech, sogen. Carbobitumen oder Teerbitumen, verwendet (Knecht und Woitowitz 1989).

Steinkohlenteerpech hat einen Benzo[a]pyren-Gehalt von ca.  $10.000 \text{ mg}/\text{kg}$ , Teerbitumen (Carbobitumen) von ca.  $1700 \text{ mg}/\text{kg}$ , Steinkohlenteeröle, die ebenfalls im Straßenbau verwendet wurden, von  $250$  bis  $400 \text{ mg}/\text{kg}$  und Bitumen von  $0,2$  bis  $18,6 \text{ mg}/\text{kg}$  (Neumann und Kaschani 1977, Blome 1983, Grimmer et al. 1987b, Knecht und Woitowitz 1989). Die Konzentration von Benzo[a]pyren in der Atemluft beim Straßenbau in Abhängigkeit von der Art des verwendeten Binders ist Tabelle 2 zu entnehmen. Die höchste Benzo[a]pyren-Exposition fand sich bei Verwendung von Steinkohlenteerpech, gefolgt von Teerbitumen. Bei Verwendung von Bitumen liegt die Benzo[a]pyren-Exposition teilweise nur unwesentlich über der der unbelasteten Außenluft. Die Werte in Tabelle 2 gelten für Straßenbauarbeiten im Freien. Der hohe Meßwert von  $4,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  bei Verwendung von Bitumen wurde nach personenbezogener Probenahme bei dänischen Beschäftigten ermittelt, die beim

Asphaltieren von Straßen, Flachdächern und Fluren und beim Glätten von Asphalt einer hohen Exposition ausgesetzt waren.

Beim Verlegen von Bitumenpappe in einer Turnhalle, die mit 280 bis 300 °C heißem Bitumen verklebt wurde, fand sich eine Benzo[a]pyren-Konzentration in der Atemluft von 36,5 µg/m<sup>3</sup> (Grimmer et al. 1987b).

Jongeneelen et al. (1988) bestimmten die PAK-Konzentration in der Atemluft und im Urin von 15 holländischen Straßen- und Deichbauern, die Teerbitumen (Carbositumen) als Bindemittel verwendeten. Der in Cyclohexan lösliche Teil der Gesamtstaubkonzentration in der Atemluft lag zwischen 0,2 und 0,6 mg/m<sup>3</sup>. Im Vergleich hierzu liegt der holländische MAK-Wert bei 0,2 mg/m<sup>3</sup>. Die Kontamination der Hände mit Pyren stieg während der Schicht von 5,5 auf 70,4 µg an. Bei unbelasteten Kontrollprobanden lag sie unter der Nachweisgrenze von 1,0 µg. Das heisst, die Straßenbauer waren auch noch nach der Schicht mit PAK hautbelastet.

Die Konzentration von 1-Hydroxypyren im Spontanurin stieg auf einer Baustelle während der Schicht von 1,8 auf 2,8 µmol/mol Kreatinin an. Zwischen der Kontamination der Hände mit Pyren und der Konzentration von 1-Hydroxypyren im Urin fand sich eine signifikante Rangkorrelation ( $r_s=0,6$ ,  $p<0,01$ ).

Grimmer et al. (1991) fanden bei Straßenbauern, die Teerbitumen (Carbositumen) als Binder verwendeten, im Vergleich zu einer nicht exportierten Kontrollgruppe eine erhöhte Konzentration von Hydroxyphenantren (34,9 versus 3,5 µg/l), Hydroxypyren (1,3 versus 0,3 µg/l) und anderen hydroxylierten PAK im Urin. Der Studie ist die Zahl der untersuchten Straßenbauer nicht zu entnehmen.

### **1.3.8 Dachdecker**

Zum Abdichten von Flachdächern wurde früher häufig Steinkohlenteerpech verwendet, welches erhitzt und auf das abzudichtende Dach gegossen wurde. Beim Ausgießen des Steinkohlenteerpechs wurde eine hohe Benzo[a]pyren-Konzentration in der Atemluft zwischen 14 und 75 µg/m<sup>3</sup> ermittelt, in unmittelbarer Nähe des offenen Teerkochers von 6 000 µg/m<sup>3</sup> (Sawicki 1967).

Hammond et al. (1976) ermittelten die Benzo[a]pyren-Exposition von Dachdeckern, indem Atemschutzmasken, die während einer 7-Stunden-Schicht getragen wurden, auf ihren Benzo[a]pyren-Gehalt untersucht wurden. Dabei fand sich ein mittlerer Benzo[a]pyren-Gehalt von 16,7 µg pro Maske. Unter der Annahme eines Atemvolumens von 1 m<sup>3</sup>/h und einer Schichtlänge von 7 h ergibt sich daraus eine mittlere Benzo[a]pyren-Exposition bei Dachdeckern von 2,4 µg/m<sup>3</sup>, darunter am höchsten bei Teerschauflern (7,6 µg/m<sup>3</sup>), Teerkratzern (7,4 µg/m<sup>3</sup>), Schlauchbedienern (4,0 µg/m<sup>3</sup>) und Teerkochern (4,4 µg/m<sup>3</sup>). An den o. g. Arbeitsplätzen wurde ansonsten kein Atemschutz getragen. Die berichteten Expositionsabschätzungen stellen eher eine Unterschätzung dar, weil an Arbeitsplätzen, an denen mit erhitzten Teerprodukten umgegangen wird, ein

erheblicher Anteil an gasförmigen PAK zu erwarten ist, die von der Maske nicht zurückgehalten werden können.

In einer anderen Studie bei amerikanischen Dachdeckern, die Flachdächer mit Steinkohlenteerpech abdichteten, fand sich eine Benzo[a]pyren-Exposition bei Teerkochern zwischen 0,6 und 11,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  sowie bei Beschäftigten, die Steinkohlenteer auf das Dach auftrugen, zwischen 0,4 und 1,2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Malaiyandi et al. 1982).

Beim Entfernen von alten steinkohlenteerpechhaltigen Flachdachabdeckungen wurde eine Benzo[a]pyren-Belastung zwischen 5,5 und 11,0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ermittelt (Tharr 1982, Reed 1983).

Über die Verwendung von Steinkohlenteerpech bei Dachdeckern in der Bundesrepublik und der damit einhergehenden PAK-Exposition liegen keine Veröffentlichungen vor. Heute werden Flachdächer mit Kunststoffplanen oder Bitumenbahnen abgedichtet.

### **1.3.9 Schornsteinfeger**

Schornsteinfeger sind beim Reinigen von Haus- und Industriekaminen, das mit Bürste und Kugel vom Dach oder Boden vorgenommen wird, sowie beim Auffegen des Kaminrußes von der Sohle mit Schaufel und Feger einer Exposition mit Kaminruß ausgesetzt.

Kaminruß enthält in Abhängigkeit von der Art der verwendeten Brennstoffe unterschiedliche Konzentrationen von PAK. Der BaP-Gehalt von Kaminruß ist am höchsten bei Verwendung von Kohle als Brennstoff und am niedrigsten bei Koks. Bei Verbrennung von Öl oder Holz liegen die Werte in einem Mittelbereich (Tabelle 3). Der Benzo[a]pyren-Gehalt von Kaminruß bei Verwendung von Gasbrennem ist bislang nicht untersucht.

Die PAK-Emissionen bei Verbrennung unterschiedlicher Kohlearten in die Umwelt differieren nach Art des in den Kohlenbriketts verwendeten Binders erheblich. Die PAK-Emission bei Verbrennung von Kohlenbriketts, die mit Steinkohlenteerpech gebunden wurden, liegt um das 40fache höher als bei bitumengebundenen Kohlenbriketts (200 versus 5  $\mu\text{g}$  BaP/kg Kohle) (Grimmer et al. 1985). Die Verwendung von pechgebundenen Kohlenbriketts ist in der Bundesrepublik seit der Verordnung über Feuerungsanlagen aus dem Jahre 1974 verboten. Es ist anzunehmen, daß entsprechend diesen Angaben über den PAK-Gehalt in Kaminemissionen in die Umwelt auch der PAK-Gehalt im Kaminruß von der Art des verwendeten Binders in Kohlenbriketts abhängt. Daten darüber fehlen allerdings.

Die Höhe der Benzo[a]pyren-Exposition beim Kaminkehren ist Tabelle 4 zu entnehmen. Nach den bisher vorliegenden Messungen kann es beim Kaminkehren zu Benzo[a]pyren-Expositionen oberhalb der jetzigen technischen Richtkonzentration für Benzo[a]pyren in Höhe von 2,0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  kommen. Schornsteinfeger arbeiten bei diesen Expositionen in der Regel ohne Atemschutz. Bei Staubexpositionen wird lediglich das traditionelle Mundtuch

von den Schonsteinfegern getragen. Die reine Fegezeit pro Tag beträgt nach Holzhauser und Schaller (1977) ca. zwei Stunden. Die tägliche BaP-Aufnahme der Schornsteinfeger betrug nach personenbezogener Probenahme im Mittel 98 µg. Bei einem mittleren inhalierten Luftvolumen von 12,5 m<sup>3</sup> pro 8-Stunden-Schicht ergibt sich daraus ein Schichtmittelwert von 7,84 µg BaP/m<sup>3</sup>. Nach den Messungen von Knecht et al. (1989) fand sich bei 20,7 % der personenbezogenen Probenahmen eine Überschreitung einer BaP-Konzentration von 1,0 µg/m<sup>3</sup> und bei 9,2 % eine Überschreitung von 2,0 µg/m<sup>3</sup>.

Die niedrigeren Ergebnisse dieser Studie im Vergleich zu der Untersuchung von Holzhauser und Schaller (1977) begründen sich vermutlich mit dem Umstand, daß 1977 noch teilweise steinkohlenteerpechgebundene Briketts verbrannt wurden, was 1989 nicht mehr der Fall war.

Letzel et al. (1992) konnten bei 27 Schornsteinfegern im Vergleich zur Kontrollgruppe keine erhöhte Ausscheidung von 1-Hydroxypyren, das Hauptausscheidungsprodukt von Pyren, im Urin nachweisen.

Schornsteinfeger, die am Tag vor der Urinabgabe Kamine gekehrt hatten, wiesen bei insgesamt normalen Werten die höchsten Ausscheidungswerte für 1-Hydroxypyren im Urin auf.

## **1.4 Kenntnisse zur Wirkung am Menschen**

### **1.4.1 Pathomechanismen**

Benzo[a]pyren und andere PAK können nach metabolischer Aktivierung eine kovalente Bindung mit der DNA eingehen und wirken mutagen im Ames-Test. In Zellkulturen wurden nach Applikation von Benzo[a]pyren und anderen PAK Schwesterchromatidaustausch, Chromosomenaberrationen und Punktmutationen nachgewiesen (IARC 1983).

PAK wirken in Tierexperimenten nach subkutaner Injektion oder Tropfen auf die Mäusehaut eindeutig krebserzeugend. Zwischen der applizierten Dosis und der Häufigkeit von gutartigen und bösartigen Hauttumoren findet sich eine lineare Beziehung (Abbildung 2). Am stärksten ist die krebserzeugende Wirkung auf die Haut nach Applikation von Benzo[a]pyren und Dibenz[a,h]anthracen, während sie für andere PAK wie Benzo[b]fluoranthen, Benzo[j]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benz[a]anthracen und Chrysen deutlich schwächer ist. Für eine Übersicht siehe IARC (1983) sowie Pott und Heinrich (1990).

Für die Abschätzung des Risikos für die Entwicklung von Atemwegstumoren durch PAK wurden von verschiedenen Autoren tierexperimentelle Untersuchungen mit intratrachealer Instillation von PAK durchgeführt. Beispielsweise fanden Steinhoff et al. (1986) nach intratrachealer Instillation von Benzo[a]pyren in hoher Dosierung (350 mg BaP/kg) bei 9 von 10 Ratten Plattenepithelkarzinome der Lunge.



Eine andere Methode besteht in der Implantation von Benzo[a]pyren und anderen PAK, die in Bienenwachs suspendiert wurden, in die Rattenlunge. Dabei fand sich eine positive Dosis-Wirkungs-Beziehung zwischen der implantierten Benzo[a]pyren-Dosis und der Inzidenz von Lungenkarzinomen (Deutsch-Wenzel et al. 1983, Iwagawa et al. 1989, Horikawa et al. 1991). Beispielsweise stieg die Lungenkrebsinzidenz von 0 % bei den unbelasteten Kontrolltieren dosisabhängig an und betrug 44 % nach Implantation einer Benzo[a]pyren-Dosis von 200 µg (Horikawa et al. 1991). Deutsch-Wenzel et al. (1983) wiesen nach Implantation verschiedener PAK in die Rattenlunge eine positive Dosis-Wirkungs-Beziehung in Bezug auf die Entwicklung von Lungentumoren nach, die am steilsten für Benzo[a]pyren verlief.

Weiterhin wurden Inhalationsexperimente mit PAK-haltigen Emissionen durchgeführt. Heinrich et al. (1986) belasteten Mäuse mit den Abgasen von Kohleöfen und reicherten diese mit den Emissionen von Steinkohlenteerpech an, das auf 750 °C erhitzt wurde. Auf diese Weise wurde eine Atmosphäre erzeugt, die neben den Abgasen und Stäuben aus den Kohleofenemissionen 60 µg/m<sup>3</sup> Benzo[a]pyren enthielt. Nach zweijähriger Exposition mit dieser Emission (16 h/d und 5 d/Wo.) fanden sich bei 86 % der Tiere gutartige und bösartige Lungentumoren im Vergleich zu 3 % bei unbelasteten Kontrolltieren (p<0,01).

In einer weiteren Inhalationsstudie wurde durch Erhitzen von Steinkohlenteerpech auf 750 °C ein PAK-haltiges Aerosol erzeugt und damit Gruppen von jeweils 72 Ratten mit einer Gesamtstaubkonzentration von 1,1 und 2,6 mg/m<sup>3</sup> exponiert. Die Benzo[a]pyren-Konzentration bei diesen Expositionen lag bei 20 bzw. 46 µg/m<sup>3</sup>. In der Expositionskammer wurden unter den o.g. Randbedingungen außer Benzo[a]pyren noch 32 andere PAK nachgewiesen. Die Häufigkeit von gut- und bösartigen Lungentumoren nach 10- bzw. 20monatiger Expositionsdauer (17 h/d und 5 d/Wo.) ist Abbildung 3 zu entnehmen. Es fand sich eine deutliche Abhängigkeit der Tumorinzidenz von der Benzo[a]pyren-Dosis (Heinrich et al. 1994).

Die Arbeitsgruppe von Grimmer führte experimentelle Untersuchungen zu der Frage durch, welche Fraktion innerhalb der großen Gruppe der PAK die krebserzeugende Wirkung im Bereich der Haut und Atemwege erklärt.

Das Kondensat der Emissionen von steinkohlengeheizten Ofen wirkte auf der Mäusehaut stark krebserzeugend. In Abhängigkeit von der applizierten Dosis nahm die Tumorzahlfrequenz von 18,8 über 62,5 auf 82,8 % zu. Bei den unbehandelten Kontrollen traten Hauttumoren nicht auf. Nach Trennung des Kondensats in verschiedene Fraktionen war insbesondere die Fraktion mit mehr als drei Ringsystemen - wie Benzo[a]pyren etc. - stark krebserzeugend, während von der PAK-Fraktion mit zwei bis drei Ringen, der Fraktion mit Azaarenen (stickstoffsubstituierte PAK) und der PAK-freien Fraktion nur eine geringe krebserzeugende Wirkung auf die Haut ausging (Grimmer et al. 1984).

Nach Implantation des Kondensats der Emissionen von steinkohlengeheizten Ofen in die Lunge von Ratten nimmt die Häufigkeit von Lungenkarzinomen

ebenfalls dosisabhängig zu. Die stärkste krebserzeugende Wirkung in diesem Experiment hat die Fraktion von PAK und Thiaarenen (schwefelsubstituierte PAK) mit mehr als drei Ringen wie Pyren, Fluoranthen, Coronen, Benz[a]anthracen, Benzo[a]pyren etc. Bei den mit dieser Fraktion behandelten Tieren traten dosisabhängig bis zu 42,1 % Lungenkarzinome auf. In den nicht behandelten Kontrollen waren keine Lungentumoren zu beobachten (Grimmer et al. 1987a).

#### 1.4.2 Krankheitsbild und Diagnose

Unter Lungenkrebs im Sinne dieser Berufskrankheit wird das Bronchialkarzinom verstanden. Lungenkrebs durch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe unterscheidet sich in Klinik und Diagnose nicht von Lungenkrebserkrankungen anderer Genese. Die Frühsymptome sind uncharakteristisch. Beispielfhaft zu nennen sind therapieresistenter Reizhusten, blutiger Auswurf, Atelektasen und bronchopneumonische Prozesse mit verzögerter Heilungstendenz, Röntgenaufnahmen des Brustkorbs und Sputumuntersuchung auf tumorverdächtige Zellen stützen die Verdachtsdiagnose. Eine frühzeitige zytologische und/oder bioptische Klärung ist anzustreben. Feingeweblich werden alle bekannten Tumorformen gefunden.

#### 1.4.3 Ergebnisse epidemiologischer Studien

In verschiedenen epidemiologischen Studien bei Beschäftigten in Kokereien und der Herstellung von Generatorgas konnte ein signifikant erhöhtes Lungenkrebsrisiko nachgewiesen werden (IARC 1984). Beispielsweise fanden Manz et al. (1983) in einer Kohorte von 724 Hamburger Generatorgasherstellern eine um den Faktor 3,5 signifikant erhöhte Sterblichkeit an Atemwegskarzinomen, basierend auf 68 beobachteten und 19,3 erwarteten Tumoren. Bei den 68 Atemwegstumoren handelt es sich in 65 Fällen um Bronchialkarzinome, 2 Larynxkarzinome und 1 Mesotheliom. Die epidemiologische Evidenz des erhöhten Tumorrisikos bei Kokerei- und Generatorgasarbeitern führte 1988 zur Aufnahme von "böartigen Neubildungen der Atemwege und der Lungen durch Kokereirohgase" als BK 4110 in die Berufskrankheiten-Verordnung.

Neben Kokereien und der Generatorgasherstellung fand sich bei Beschäftigten an verschiedenen anderen PAK-exponierten Arbeitsplätzen ein signifikant erhöhtes Lungenkrebsrisiko; darunter Beschäftigte in der Aluminiumherstellung nach dem Söderberg-Verfahren (Gibbs 1985, Armstrong et al. 1994), Beschäftigte in der Herstellung von Elektrographit (Rokette und Arena 1983), Former und Gießer in Eisengießereien mit einer Benzo[a]pyren-Exposition von  $> 2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Tola et al. 1979), Straßenbauer (Hansen 1999, Jöckel et al. 1992), Dachdecker, die Flachdächer mit Steinkohlenteerpech abdichteten (Hammond et al. 1976), sowie Schornsteinfeger (Evanoff et al. 1993).

In mehreren epidemiologischen Studien zeigte sich eine Dosis-Wirkungs-Beziehung zwischen der Dauer der PAK-Exposition und der Höhe des

Lungenkrebsrisikos (Mazumdar et al. 1975, Gibbs 1985, Evanoff et al. 1993, Costantino et al. 1995).

In 3 PAK-exponierten Kohorten bestand eine positive Dosis-Wirkungs-Beziehung zwischen der kumulativen PAK-Dosis und dem Lungenkrebsrisiko, darunter in

- Untersuchungen bei amerikanischen Kokereiarbeitern (Mazumdar et al. 1975, Costantino et al. 1995) sowie
- Untersuchungen bei 2 kanadischen PAK-exponierten Kohorten von Aluminiumherstellern nach dem Söderberg-Verfahren (Spinelli et al. 1991, Armstrong et al. 1994).

Tabelle 5 zeigt die Tumor-Verdopplungsdosis in den 3 genannten PAK-exponierten Kohorten. Dabei wird unter Tumor-Verdopplungsdosis die PAK-Dosis verstanden, die im Vergleich zur nichtexponierten Kontrollgruppe das Lungenkrebsrisiko um den Faktor 2 erhöht. Für die Berechnung der PAK-Dosis werden in der Fachliteratur zwei verschiedene Meßverfahren verwendet, die Messung der in Benzol oder Cyclohexan löslichen Fraktion des steinkohlenteerpechhaltigen Gesamtstaubes (coal tar pitch volatiles) oder von Benzo[a]pyren. Da die in Benzol oder Cyclohexan löslichen organischen Bestandteile der steinkohlenteerpechhaltigen Gesamtstaubfraktion auch viele andere nicht krebserzeugend wirkende Stoffe erfaßt, ist die BaP-Verdopplungsdosis als spezifischer für die krebserzeugende Wirkung an der Bronchialschleimhaut anzusehen. In Tabelle 5 sind jeweils die aktuellsten Auswertungen der drei Kohorten aufgeführt.

## 2. Validität der vorliegenden Erkenntnisse

Die Angabe der PAK-Verdopplungsdosis für Lungenkrebs in der Studie von Spinelli et al. (1991) von  $> 20 [(mg \text{ CTPV}/m^3) \times \text{Jahre}]$  basiert auf 2 beobachteten und 0,9 erwarteten Lungenkrebsfällen und ist statistisch nicht signifikant. Diese Abschätzung der Verdopplungsdosis ist somit sehr unsicher. Bei der Untersuchung von Armstrong et al. (1994) handelt es sich um eine Fall-Kontroll-Studie bei 338 Lungenkrebsfällen in einer Kohorte von 16.297 Beschäftigten in einer nach dem Söderberg-Verfahren arbeitenden Aluminiumhütte und einer Kontrollgruppe von 1.138 Beschäftigten derselben Kohorte ohne Lungenkrebs (Abb. 4). Bei Fällen und Kontrollen wurde die lebenslange CTPV- und BaP-Dosis geschätzt. Die Studie von Armstrong et al. (1994) hat im Vergleich zu den beiden übrigen Studien den wesentlichen Vorteil, daß die Schätzwerte der PAK-Verdopplungsdosis für Rauchen adjustiert sind. Dies ist gerade in bezug auf das Bronchialkarzinom von herausragender Bedeutung. Armstrong und Theriault (1996) weisen darauf hin, daß die PAK-Verdopplungsdosis für Lungenkrebs bei Nichtrauchern deutlich niedriger als bei Rauchern liegt. Von den Autoren wird als Konvention eine Anerkennung von Lungenkrebs bei PAK-exponierten Beschäftigten bei einer kumulativen PAK-Dosis von  $100 [(\mu g \text{ BaP}/m^3) \times \text{Jahre}]$  vorgeschlagen.

Costantino et al. (1995) beschrieben in ihrer Studie die Lungenkrebssterblichkeit bei einer Kohorte von 5.321 amerikanischen Kokereiarbeitern und verglichen diese mit 10.497 Stahlarbeitern. Informationen über die CTPV-Exposition der Kokereiarbeiter wurden nur in den 60er Jahren ermittelt. Informationen über die Abnahme der PAK-Exposition im Zeitraum danach konnten nicht ermittelt werden. Die Ableitung der Dosis-Wirkungs-Beziehung zwischen PAK-Dosis und Lungenkrebsrisiko ist aus diesen Gründen nur sinnvoll für die follow-up-Periode zwischen 1951 und 1965. Dabei zeigt sich bei einer kumulativen PAK-Dosis von  $> 16,7$  [(mg CTPV/m<sup>3</sup>) x Jahre] ein Lungenkrebsrisiko von 3,0 (p<0,01), basierend auf 22 beobachteten und 7,3 erwarteten Lungenkrebstodesfällen (Abb. 5).

Insgesamt ist aufgrund der vorliegenden toxikologischen und epidemiologischen Erkenntnisse davon auszugehen, daß polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe generell geeignet sind, ein Bronchialkarzinom bei ausreichend hoher kumulativer Dosis zu verursachen.

### **3. Abgrenzung der bestimmten Personengruppe gemäß § 9 Abs. 1 SGB VII**

Als bestimmte Personengruppe, die durch ihre Arbeit in erheblich höherem Maße als die übrige Bevölkerung einer PAK-Exposition ausgesetzt ist, und bei der auftretende Lungenkrebskrankungen ursächlich auf die berufliche Exposition zurückzuführen sind, gelten Beschäftigte mit einer kumulativen PAK-Dosis von mindestens 100 [(µg BaP/m<sup>3</sup>) x Jahre].

Dies begründet sich mit dem Umstand, daß bei Beschäftigten mit dieser kumulativen PAK-Dosis im Vergleich zur nicht belasteten Wohnbevölkerung ein um mehr als den Faktor 2 erhöhtes Lungenkrebsrisiko vorliegt und die Wahrscheinlichkeit der beruflichen Verursachung bei jedem Lungenkrebsfall im Einzelfall über 50 % liegt. Für eine detaillierte Begründung siehe Armstrong und Theriault (1996).

Die BaP-Werte in der Studie von Armstrong et al. (1994) wurden mit Hilfe des amerikanischen Probenahme- und Meßverfahrens gewonnen. Zur Bedeutung des Meßverfahrens siehe Kapitel 1.2 sowie den BaP-Jahre-Report des Hautverbandes der gewerblichen Berufsgenossenschaften.

Eine Anerkennung von anderen Atemwegstumoren außer Lungenkrebs ist nach der o. g. Definition nicht möglich.

Mehrere Autoren berichteten über ein erhöhtes Kehlkopfkrebsrisiko bei PAK-exponierten Berufsgruppen, darunter bei Kokerei- und Generatorgasarbeitern (Kennaway und Kennaway 1936), Naphthalindestillierern (Wolf 1978) und Straßenbauarbeitern (Hansen 1989). In keiner dieser Arbeiten wurde für Rauch- und Trinkgewohnheiten als wesentliche außerberufliche Ursachen des Kehlkopfkarzinoms adjustiert. Die Studie von Kennaway und Kennaway (1936) leidet weiterhin darunter, daß keine Angaben zu den Auswirkungen der Expositionsdauer und Latenzzeit gemacht werden konnten. Zudem ist an der

Studie problematisch, daß bei der Ermittlung der Berufsangaben auf dem Totenschein bzw. anhand der Volkszählung keine Beobachtungsgleichheit besteht. Dies könnte zu einer Verfälschung der Ergebnisse geführt haben (IARC 1984, S. 170). Dagegen beschrieben Maier et al. (1992) ein signifikant um den Faktor 2,67 erhöhtes Risiko für Kehlkopfkrebs nach beruflicher Exposition gegenüber Steinkohlenprodukten und Teerprodukten, das für Rauchen und Alkohol adjustiert war. In die exponierte Gruppe wurden jedoch auch Beschäftigte mit einer Kohlen-, Bitumen- oder Karbolineumexposition aufgenommen, deren krebserzeugende Wirkung beim Menschen im Bereich der Atemwege nicht erwiesen ist bzw., was Kohleprodukte angeht, unwahrscheinlich ist. In einer anderen Fall-Kontroll-Studie in der Bundesrepublik konnte ein erhöhtes Kehlkopfkrebsrisiko durch PAK nach Adjustierung für Rauchen und Alkohol nicht festgestellt werden (Ahrens et al. 1991). In der Kohortenstudie von Costantino et al. (1995) bei Kokereiarbeitern fand sich für sonstige Atemwegskarzinome außer Lungenkrebs ein relatives Risiko von 0,98, basierend auf 9 beobachteten und 9,2 erwarteten Tumortodesfällen. Eine Auswertung für Kehlkopfkrebs allein wurde nicht durchgeführt. Auch zeigten Kohortenstudien mit Erfassung der Tumorzinzidenz, die für die Bewertung des Kehlkopfkrebsrisikos wegen der relativ geringen Letalität dieser Tumorart von besonderer Bedeutung sind, keinen überzeugenden Beweis für ein erhöhtes Kehlkopfkrebsrisiko von PAK-exponierten Beschäftigten. So fanden Evanoff et al. (1993) bei 5.542 schwedischen Schornsteinfegern ein relatives Risiko für Kehlkopfkrebs von 1,4, basierend auf 4 beobachteten und 2,8 erwarteten Kehlkopfkrebsneuerkrankungen, welches statistisch nicht signifikant war.

Insgesamt gibt es aufgrund der oben beschriebenen positiven Studien wichtige Hinweise für ein erhöhtes Kehlkopfkrebsrisiko von PAK-exponierten Beschäftigten, welche jedoch aufgrund der widersprechenden anderen Studienergebnisse zur Zeit als nicht gesichert angesehen werden können.

Mehrere Autoren beobachteten ein erhöhtes Risiko für Blasenkrebs bei verschiedenen der in Kapitel 1.4.3 besprochenen Berufsgruppen, darunter bei Generatorgaswerkern (Manz 1983, Berger und Manz 1992), Beschäftigten in Söderberg-Aluminiumhütten (Gibbs 1985, Spinelli et al. 1991), Straßenbauarbeitern (Hansen 1989) und Schornsteinfegern (Evanoff et al. 1993). Clavel et al. (1994) beschrieben im Rahmen einer Fall-Kontroll-Studie eine positive Dosis-Wirkungs-Beziehung zwischen der PAK-Dosis, die durch einen Experten eingeschätzt wurde, und dem relativen Risiko für Blasenkrebs.

Die oben genannten Studien beweisen eine krebserzeugende Wirkung von PAK im Bereich der ableitenden Harnwege nicht, da in Steinkohlenteerprodukten auch krebserzeugende aromatische Amine wie 2-Naphthylamin nachgewiesen wurden (Hoffmann und Boente 1933, Grimmer et al. 1987b). Einer Erweiterung der Anlage zur Berufskrankheiten-Verordnung um Blasenkrebs in den oben genannten Berufsgruppen bedarf es nicht, weil Blasenkrebskrankungen in den

genannten Berufsgruppen bei Nachweis einer ausreichend hohen Exposition mit krebserzeugenden aromatischen Aminen bereits jetzt im Rahmen der Berufskrankheit Nr. 1301 anerkannt werden können.

Mehrere Autoren beobachteten ein erhöhtes Colonkarzinomrisiko bei PAK-exponierten Berufsgruppen, darunter bei Kokereiarbeitern (Chau et al. 1993), Generatorgaswerkern (Manz 1983), PAK-exponierten Metallarbeitern (Silverstein et al. 1985) und Straßenbauarbeitern (Hansen 1989). Eine orale PAK-Exposition bei den o. g. Berufsgruppen ist durch Verschlucken von PAK-haltigem Sputum denkbar. Allerdings fand sich in der Mehrzahl der in Kapitel 1.4.3 beschriebenen epidemiologischen Studien kein erhöhtes Colonkarzinomrisiko. Beispielsweise beschrieben Costantino et al. (1995) bei Kokereiarbeitern ein relatives Risiko für Colonkrebs von 0,7, basierend auf 25 Todesfällen. Evanoff et al. (1993) fanden ein relatives Risiko für Colonkrebs von 1,1, basierend auf 18 inzidenten Colonkrebsfällen. Auch liegen bislang keine Studien vor, die eine Dosis-Wirkungs-Beziehung zwischen einer beruflichen PAK-Exposition und dem Colonkarzinomrisiko fanden. Insgesamt kann daher eine Anerkennung des Colonkarzinoms nach beruflicher PAK-Exposition zur Zeit nicht empfohlen werden.

#### **4. Literatur**

Ahrens, W., Jöckel, K.-H., Patzak, W., Elsner, G.: Alcohol, smoking and occupational factors in cancer of the larynx: a casecontrol study: *Am. J. Industr. Med.* 20 (1991) 477-493

Armstrong, B, Tremblay, C., Baris, D., Theriault, G.: Lung cancer mortality and polynuclear aromatic hydrocarbons: a case-cohort study of aluminium production workers in Arvida, Quebec, Canada, *Am. J. Epid.* 139 (1994) 250-262

Armstrong B., Theriault G.: Compensating lung cancer patients occupationally exposed to coal tar pitch volatiles, *Occup. Environ. Med.* 53 (1996) 160-167

Bagchi, N. H., Zimmermann, R. E.: An industrial hygiene evaluation of chimney sweeping, *Am. Ind. Industr. Hyg. Assoc.* 41 (1980) 297-299

Berger, J., Manz, A.: Cancer of the stomach and the colon-rectum among workers in a coke gas plant, *Am. J. Industr. Med.* 22 (1992) 825-834

Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit (BIA): BIA-Arbeitsmappe, Messungen von Gefahrstoffen, Kennziffer 0210, Grundlagen der Messung von Gefahrstoffen, Bielefeld, Erich Schmidt Verlag, Loseblatt-Sammlung, 17. Lieferung, 1996

Björseth, A., Björseth, O., Fjeldstad, P.E.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in the work atmosphere, 1. Determination in an aluminium reduction plant, *Scand. J. Work Environ. Health* 4 (1978) 212-223

- Blome, H.: Messungen polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe an Arbeitsplätzen - Beurteilung der Ergebnisse, Staub-Reinhaltung der Luft 41 (1981) 225-229
- Blome, H.; Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) am Arbeitsplatz, herausgegeben vom Berufsgenossenschaftlichen Institut für Arbeitssicherheit, BIA-Report 3/83, St. Augustin, 1983
- Bridbord, K., Finklea, J. F., Wagner, J. K., Moran, J. B., Caplan, P.: Human exposure to polynuclear aromatic hydrocarbons, In: Freudenthal, R. I., Jones, P. W. (eds.): Carcinogenesis - a comprehensive survey, Vol. 1, Polynuclear aromatic hydrocarbons, chemistry, metabolism and carcinogenesis, New York, Raven Press, 1976, 319-324, zitiert nach IARC (1985)
- Chau, N., Bertrand, J. P., Mut, J. M., Figueredo, A., Patris, A., Moulin, J. J., Pham, Q. T.: Mortality in retired coke oven plant workers, Brit. J. Industr. Med. 50 (1993) 127-135
- Coenen, W.: Expositionssituation in Gießereien, Staub - Reinhaltung der Luft 48 (1988) 189-195
- Costantino, J. P., Redmond, C. K., Bearden, A.: Occupationally related cancer risk among coke oven workers: 30 years of follow-up, J. Occup. Environ. Med. 37 (1995) 597-604
- Deutsch-Wenzel R. P., Brune, H., Grimmer, G., Dettbarn, G., Misfeld, J.: Experimental studies in rat lungs on the carcinogenicity and doseresponse relationships of eight frequently occurring environmental polycyclic aromatic hydrocarbons, JNCI 71 (1983) 539-544
- Evanoff B. A., Gustavsson P., Hogstedt C.: Mortality and incidence of cancer in a cohort of Swedish chimney sweeps: an extended follow up study, Brit. J. Industr. Med. 50 (1993) 450-459
- Franck, H. G., Knop, A.: Kohleveredelung, Berlin, Springer-Verlag, 1979
- Gibbs, G. W.: Mortality of aluminium reduction plant workers, 1950 through 1977, J. Occup. Med. 27 (1985) 761-770
- Grimmer, G., Brune, H., Deutsch-Wenzel, R., Dettbarn, G., Misfeld, J., Abel, U., Timm, J.: The contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons to the carcinogenic impact of emission condensate from coal-fired residential furnaces evaluated by topical application to the skin of mice, Cancer Let. 23 (1984) 167-176
- Grimmer, G., Jacob, J., Dettbarn, G. et al.: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, azaarenes, and thiaarenes emitted from coal-fired residential furnaces by gas chromatography/mass spectrometry, Fresenius Z. Anal. Chem. 322 (1985) 595-602
- Grimmer, G., Brune, H., Deutsch-Wenzel, R. et al.: Contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and polar polycyclic aromatic compounds to the carcinogenic impact of flue gas condensate from coal-fired residential furnaces

evaluated by implantation into the rat lung, J. Nat. Cancer Inst. 78 (1987a) 935-942

Grimmer, G., Naujack, K.-W., Dettbarn, G.: Beitrag zur Ursachenforschung exogen bedingter Blasenkarzinome - Profilanalyse aromatischer Amine am Arbeitsplatz -, herausgegeben vom Projektträger "Humanisierung des Arbeitslebens", Bremerhaven, Wirtschaftsverlag, 1987b

Grimmer, G., Dettbarn, G., Naujack, K.-W., Jacob, J.: Excretion of hydroxy derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons of the masses 178, 202, 228 and 252 in the urine of coke and road workers, Int. J. Environ. Anal. Chem. 43 (1991) 177-186

Hahn, J. U., Assenmacher-Maiworm, H.: Beurteilung von Arbeitsplätzen auf der Basis von CTPV und Benzo[a]pyren beim Umgang mit Pyrolyseprodukten aus organischem Material, Staub-Reinhalt. Luft 55 (1995) 441-44

Hammond, E. C., Selikoff, I. J., Lawther, P. L., Steidman, H.: Inhalation of benzpyrene and cancer in man, Ann. NY. Acad. Sci. 27 (1976) 116-124

Hansen, E. S.: Cancer incidence in an occupational cohort exposed to bitumen fumes, Scand. J. Work. Environ. Health 15 (1989) 101-105

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften, Fachausschuß Chemie (Hrsg.): ZH1-120.25: Von den Berufsgenossenschaften anerkannte Analyseverfahren zur Feststellung der Konzentration krebserzeugender Arbeitsstoffe in der Luft in Arbeitsbereichen, 1997

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (Hrsg.): BaP-Jahre-Report, St. Augustin, 1998, in Vorbereitung

Heinrich, U., Pott, F., Mohr, U., Fuhst, R., König, J.: Lung tumors in rats and mice after inhalation of PAH-rich emissions, Exp. Pathol. 29 (1986) 29-34

Heinrich, U., Roller, M., Pott, F.: Estimation of a lifetime unit lung cancer risk for benzo[a]pyrene (BaP) based on tumour rates in rats exposed to coal tar/pitch condensation (CTP) aerosol, Toxicology Letters 72 (1994) 155-61

Henschler, D. (Hg.): Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, krebserzeugende (PAH), In: Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, Weinheim, Verlag Chemie, Loseblattsammlung, 10. Lieferung, 1984

Hoffmann, F., Boente, L.: Beiträge zur Pechchemie, Brennstoff-Chemie 14 (1933) 381-382

Holzhauser, K. P., Schaller, K.-H.: Arbeitsmedizinische Untersuchungen bei Schornsteinfegern, Stuttgart, Thieme-Verlag, 1977

Horikawa, K., Sera, N., Otofujii, T., Murakami, K., Tokiwa, H., Iwagawa, M., Izumi, K., Otsuka, H.: Pulmonary carcinogenicity of 3,9- and 3,7-Dinitrofluoranthene, 3-Nitrofluoranthene and Benzo[a]pyrene in F344 rats, Carcinogenesis 12 (1991) 1003-1007



International Agency for Research on Cancer (IARC): IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, polynuclear aromatic compounds, Part 1, chemical, environmental and experimental data, volume 32, Lyon, 1983

International Agency für Research on Cancer (IARC): IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, polynuclear aromatic compounds, Part 3, industrial exposures in aluminium production, coal gasification, coke production, and iron and steel founding, volume 34, Lyon, 1984

International agency for research on cancer (IARC): IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, polynuclear aromatic compounds, Part 4, bitumens, coal tars and derived products, shale-oils and soots, volume 35, Lyon, 1985

Iwagawa, M., Maeda, T., Izumi, K., Otsuka, H., Nishfuji, K., Ohnishi, Y., Aoki, S.: Comparative dose-response study on the pulmonary carcinogenicity of 1,6-Dinitropyrene and Benzo[a]pyrene in F344 rats, *Carcinogenesis* 10 (1989) 1285-1290

Jöckel, K.-H., Ahrens, W., Wichmann, H.-E., Becher, H., Bolm-Audorff, U., Jahn, I., Molik, B., Greiser, E., Timm, J.: Occupational and environmental hazards associated with lung cancer, *Int. J. Epidemiol.* 21 (1992) 202-213

Jongeneelen, F. J., Scheepers, P. T. J., Groenendijk, A., van Aerts, L., Anzion, R., Bos, R. P., Veenstra, S. J.: Airborne concentrations, skin contamination, and urinary metabolite excretion of polycyclic aromatic hydrocarbons among paving workers exposed to coal tar derived road tats, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 49 (1988) 600-607

Kennaway, N. M., Kennaway, E. L.: A study of the incidence of cancer of the lung and larynx, *J. Hyg.* 36 (1936) 236-267

Knecht, U., Elliehausen, H., Voitowitz, H.-J.: Gaseous and adsorbed PAH in an iron foundry, *Brit. J. Industr. Med.* 43 (1986) 834-838

Knecht, U., Bolm-Audorff, U., Voitowitz, H.-J.: Atmospheric concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons during chimney sweeping, *Brit. J. Industr. Med.* 46 (1989) 479-482

Knecht, U., Voitowitz, H.-J.: Risk of cancer from the use of tar bitumen in road works, *Brit. J. Industr. Med.* 46 (1989) 24-30

Kutscher, W., Tomingas, R.: Untersuchung von Rußen und Luftstäuben im Mannheimer Raum, *Staub* 26 (1966) 230 - 233

Letzel, S., Weber, A., Schaller, K.-H. et al.: Investigations on health hazards of chimney sweeps in Germany: results of a follow up study, *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 64 (1992) 43-48

Lindstedt, G., Sollenberg, J.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in the occupational environment, with special reference to benzo[a]pyrene

- measurements in Swedish industry, *Scand. J. Work Environ. Health* 8 (1982) 1-19
- Maier, H., Gewelke, U., Dietz, A., Thamm, H., Heller, W.-D. Weidauer, H.: Kehlkopfkarzinom und Berufstätigkeit - Ergebnisse der Heidelberger Kehlkopfkrebsstudie, *HNO* 40 (1992) 44-51
- Malaiyandi, M., Benedek, A., Halko, A. P., Bansci, J. J. H.: Measurement of potentially hazardous polynuclear aromatic hydrocarbons from occupational exposure during roofing and paving operations, In: Cooke, M., Dennis, A. J., Fisher, G. L. (eds.): *Polynuclear aromatic hydrocarbons: physical and biological chemistry*, 6th international Symposium, Columbus, OH, Battelle Press, 1982, 471-489
- Manz, A., Berger, J., Waltsgott, H.: Zur Frage des Berufskrebses bei Beschäftigten der Gasindustrie - Kohortenstudie -, herausgegeben von der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Unfallforschung, Bremerhaven, Wirtschaftsverlag, 1983
- Masek, K.: Ruß in Arbeitsstätten eines Hüttenunternehmens, *Zbl. Arbeitsmed.* 2 (1974) 38-42.
- Mazumdar, S., Redmond, C., Sollecito, W., Sussman, N.: An epidemiological study of exposure to coal tar pitch volatiles among coke oven workers, *J. Air Poll. Contr. Ass.* 25 (1975) 382-389
- Medalia, A. I., Rivin, D., Sanders, D. R.: A comparison of carbon black with soot, *Sci. total Environ.* 31 (1983) 1-22
- Neumann, H. J., Kaschani, D. T.: Bestimmung und Gehalt von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Bitumen, Wasser, Luft und Betrieb 21 (1977) 648-659
- NIOSH (ed.): *NIOSH-Manual of analytic methods*, 4. ed., US Department of Health and Human Services, Method 5515, Cincinnati, 1994
- Pott, F., Heinrich, U.: Staub und Staubinhaltsstoffe / Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH), In: Wichmann, H. J., Schlipkötter, Fülgraff (Hg.): *Handbuch für Umweltmedizin*, Landsberg/Lech, Ecomed-Verlag, Loseblattsammlung, 1. Lieferung, 1990
- Reed, L. D.: Health hazard evaluation report HETA 82-067-1253, anchor hocking glass company, roofing site, Lancaster, Ohio, National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, 1983, zitiert nach IARC (1985)
- Rockette, H., Arena, V. C.: Mortality studies of aluminium reduction plant workers: potroom and carbon department, *J. Occup. Med.* 25 (1983) 549-557
- Rondia, D.: La solution réelle d'un problème d'hygiène dans un aciérie, *Arch. Mal. Prof. Med. Trav. Secur. Soc.* 25 (1964) 403-306
- Sawicki, E.: Airborne carcinogens and allied compounds, *Arch. Environ. Health* 14 (1967) 46-53

- Schimberg, R. W., Pfäffli, P., Tossavainen, A.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in foundries, *J. Toxicol. Environ. Health* 6 (11)80) 1187-1194
- Schimberg, R.W., Toivonen, E., Tossavainen, A.: Polizyklische aromatische Kohlenwasserstoffe aus Gießereiformsand mit verschiedene Kohlenstoffträgern, *Staub-Reinhaltung der Luft* 41 (1981) 221-224
- Schunk, W.: Zur Frage der Beziehung zwischen der Exposition gegenüber polyzyklischen Kohlenwasserstoffen und der Häufigkeit von Krebserkrankungen in zwei Chemiebetrieben Thüringens, *Z. Ärztl. Fortb.* 73 (1979) 84-88
- Shuler, P. J., Bierbaum, P. J.: Environmental surveys of aluminium reduction plants (HEW NIOSH Publ. No. 74-101), Cincinnati, OH, National Institute for Occupational Safety and Health, 1974, zitiert nach IARC 1984
- Silverstein, M., Meizlish, N., Park, R., Mirer, F.: Mortality among workers exposed to coal tar pitch volatiles and welding emissions: an exercise in epidemiologic triage, *Am. J. Public Health* 75 (1985) 1283-1287
- Spinelli, J. J., Band, P. R., Svirchev, L. M., Gallagher, R. P.: Mortality and cancer incidence in aluminium reduction plant workers, *J. Occup. Med.* 33 (1991) 1150-1155
- Steinhoff, D., Gad, S. C., Hatfield, G. K., Mohr, U.: Carcinogenicity study with sodium dichromate in rats, *Exp. Pathol.* 30 (1986) 129-141
- Tanimura, H.: Benzo[a]pyrene in an iron and steelwork, *Arch. Environ. Health.* 17 (1968) 172-177
- Tharr, D. J.: Health hazard evaluation report HETA 81-432-1105, roofing sites, rochester and buffalo, New York, National Institutes for occupational safety and health, Cincinnati, 1982, zitiert nach IARC (1985)
- Tobias, S., Knecht, U., Bolm-Audorff, U., Bienfait, H.-G., Woitowitz, H.-J.: Gefährdung durch PAH bei der Herstellung von Elektrographit, In: Norpoth, K. (Hg.): *Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsmedizin*, Stuttgart, Gentner-Verlag, 1987, S. 137-138
- Tobias, S., Knecht, U., Woitowitz, H.-J.: Verringerung der Krebsgefährdung durch Verwendung von Bitumen im Schwarzdeckenbau, In: Meyer-Falke, A., Jansen, G. (Hg.): *Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsmedizin*, Stuttgart, Gentner-Verlag 1990, S. 239
- Tola, S., Koskela, R.-S., Hemberg, S., Järvinen, E.: Lung cancer mortality among iron foundry workers, *J. Occup. Med.* 21 (1979) 753-760
- Virtamo, M., Riala, R., Schimberg, R., Tolonen, M., Lund, G., Peltonen, Y., Eronen, R.: Bituminous products in road paving operations (Finn.) (Publication No. 20), Institute of Occupational Health, Helsinki, 1979, zitiert nach IARC (1985)

Verma, D. K.; Muir, D. C. F., Cunliffe, S., Julian, J. A., Vogt, J. H., Rosenfeld, J., Chovil, A.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in Ontario foundry environments, *Ann. Occup. Hyg.* 25 (1982) 17-25

Wolf, O.: Larynxkarzinome bei Naphthalinreinigern, *Z. ges. Hyg.* 24 (1978) 737-739

Zdrazil, J.-I., Picha, F.: Bestimmung des 3,4-Benzpyrens durch Chromatographie, *Cs. Hyg.* 9 (1962) 495, zitiert nach Holzhauser und Schaller (1977)

Ziem, U., Pott, F.: Prüfung der Kanzerogenität von 16 polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen im Subkutantest bei der Maus, Teil des Abschlußberichtes der Arbeitsgruppe "Untersuchung über die karzinogene Belastung des Menschen durch Luftverunreinigung" für das Umweltbundesamt, Berlin, 1983, zitiert nach Pott und Heinrich (1990)

Tabelle 1: Benzo[a]pyren-Konzentration in der Atemluft an Arbeitsplätzen in der eisen- und stahlerzeugenden Industrie

Arbeitsplatz	Benzo[a]pyren Konzentration (µg/m <sup>3</sup> )	Literatur
Hochofen	0,05-2,7	2-4
Elektrostahlofen	0,02-4,9	2,3
Siemens-Martin-Ofen	0,2-2,5	2,3
Bessemer-Konverter	0,2-0,3	2
AOD-Stahlwerk	0,04-6,8	4
Auskleiden von Kokillen mit Teer	90-126	1
Aufheizen von Gießpfannen nach Neuerstellung mit Teer/ Dolomit	0,05-4,7	4

Literatur: 1=Rondia (1964), 2=Tanimura (1968), 3=Lindstedt und Sollenberg (1982),4=Blome (1983)

Tabelle 2: Benzo[a]pyren-Exposition im Straßenbau in Abhängigkeit von der Art des verwendeten Binders

Art des Binders	Benzo[a]pyren Exposition (µg/m <sup>3</sup> )	Literatur
-----------------	---	-----------

	Minimum	Maximum	Median	
Steinkohlenteerpech	k. A	78,0	k. A.	Sawicki 1967
	k. A.	75,0	k. A	Bridbord et al. 1976
Teerbitumen (Carbositumen)	<0,01	22,0	0,7	Knecht und Woitow.
Bitumen	k. A	<0,05	k. A	Virtamo et al. 1979
	k. A	<0,05	k. A.	Blome 1983
	k. A.	k. A	4,0	Hansen 1989
	k. A.	k.A.	0,02	Tobias et al. 1990

Abkürzungen: k. A.= keine Angaben

Tabelle 3: Benzo[a]pyren-Konzentration im Kaminruß bei Verwendung verschiedener Brennstoffe

Brennstoff	Benzo[a]pyren-Konzentration (mg/kg Ruß)
Koks	0,1-0,2
Holz	11,0-40,5
Öl	3,3-96,7
Kohle	65,0-130,8

Quelle: Zdrazi et al. (1962), Kutscher und Tomingas (1966), Masek 1974, Holzhauser und Schaller (1977), Medalia et al. 1983, Knecht et al. (1989)

Tabelle 4: Höhe der Benzo[a]pyren-Konzentration in der Atemluft beim Schornsteinfegen

Autoren	Tätigkeit	Benzo[a]pyren-Konzentration (µg/m <sup>3</sup> )
Holzhauser und Schaller (1977)	Kaminkehren vom Dach, Auffegen des Rußes	1,2-42,9

Bagchi und Zimmermann(1980)	Kaminkehren vorn Dach	40,0
Knecht et al (1989)	Kaminkehren vom Dach, Auffegen des Rußes von der Sohle:	
	Ölheizung	0,4 (0,1 - 1,9) *
	Holz- und Kohlenheizung	0,8 (0,1 - 8,4) *
	Öl-, Holz- und Kohlenheizung	0,8 (0,1 - 3,7) *

\* arithmetischer Mittelwert und Schwankungsbereich

Tabelle 5: PAK-Verdopplungsdosis für Lungenkrebs in verschiedenen epidemiologischen Studien

Autor	Jahr	Kohortengröße	[(mg CTPV/m <sup>3</sup> ) Jahre]	[( µg BaP/m <sup>3</sup> ) Jahre]
Spinelli et al.	1991	4.213	>20 <sup>1)</sup>	k. A.
Armstrong et al.	1994	16.297	>10 <sup>2)</sup>	1002
Costantino et al	1995	5.321	> 16,7 <sup>3)</sup>	k. A.

<sup>1)</sup> unter Berücksichtigung einer mindestens zehnjährigen Latenzzeit, -

<sup>2)</sup> für Rauchen adjustiert,

<sup>3)</sup> basierend auf einem follow-up bis 1965 - k. A. = keine Angaben

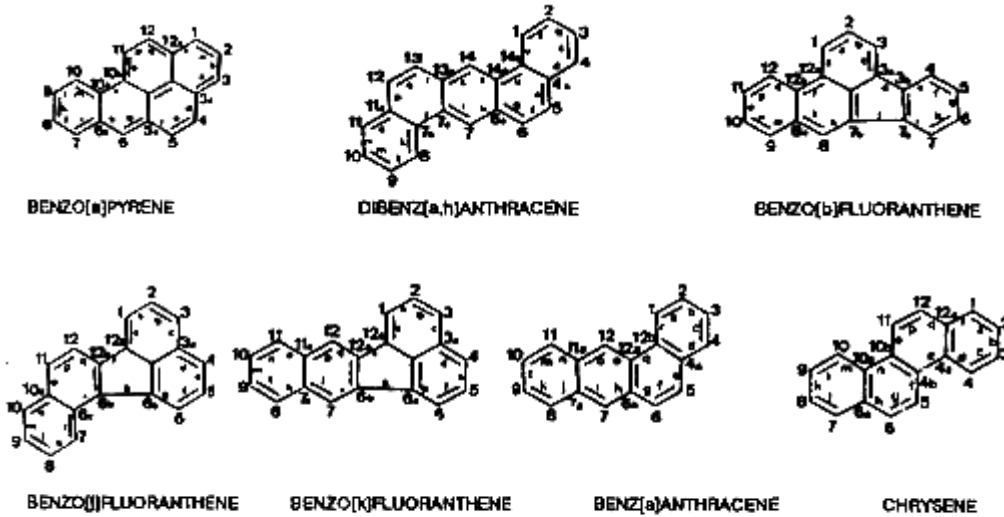


Abb. 1: Strukturformeln einiger polizyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (nach IARC 1983)

% Mäuse mit s.c. Tumor

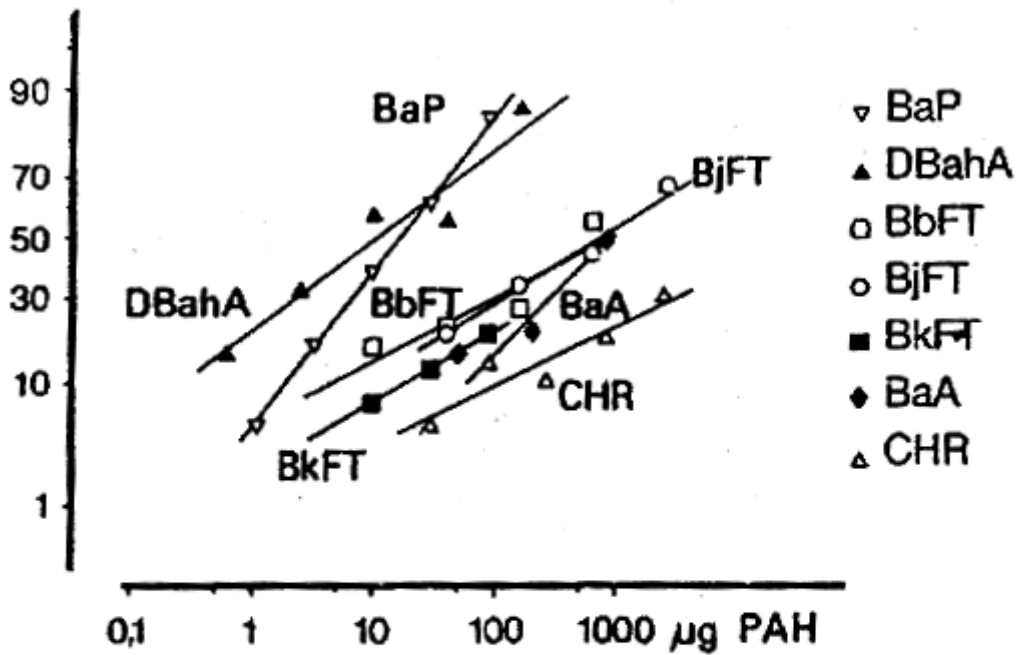


Abb. 2: Beziehung zwischen der Dosis subkutan applizierter PAK und der Häufigkeit von gut- und bösartigen Hauttumoren bei Mäusen (nach Ziem und Pott, 1983)

- Abkürzungen: BaP = Benzo[a]pyren  
 DBahA = Dibenz[a,h]anthracen  
 Bbft = Benzo[b]fluoranthen  
 BjFT = Benzo[j]fluoranthen  
 BkFT = Benzo[k]fluoranthen  
 BaA = Benz[a]anthracen  
 CHR = Chrysen

### Inzidenz gut- und bösartiger Lungentumoren (%)

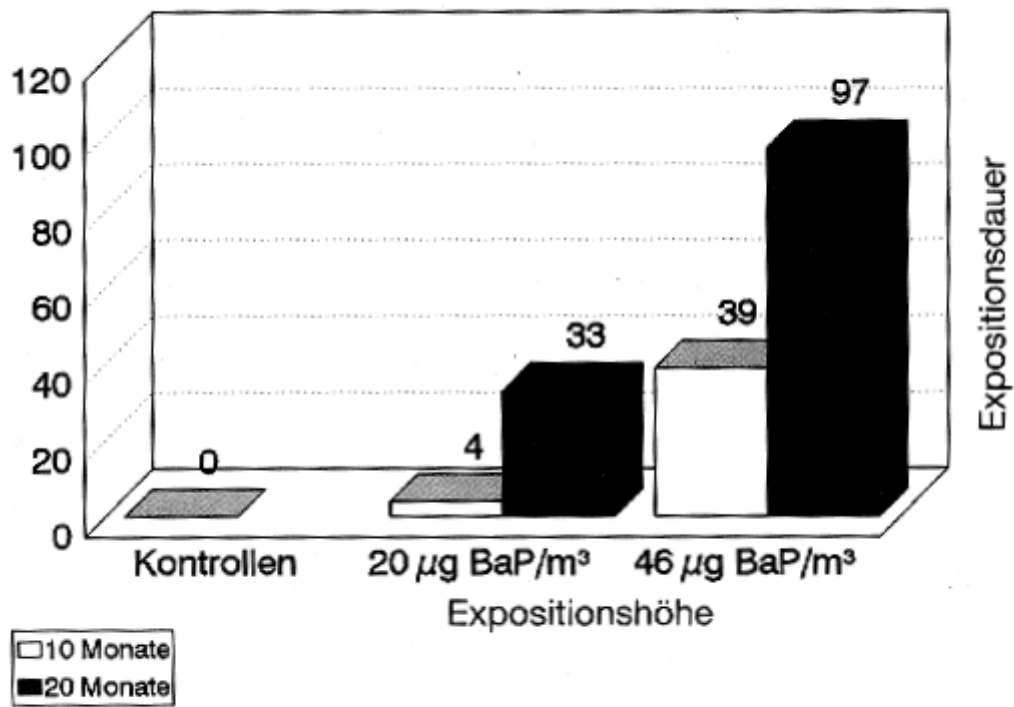


Abb. 3: Zusammenhang zwischen Höhe und Dauer der PAK-Exposition und der Häufigkeit von Lungentumoren bei Ratten (nach Heinrich et al. 1994)



Relatives Risiko

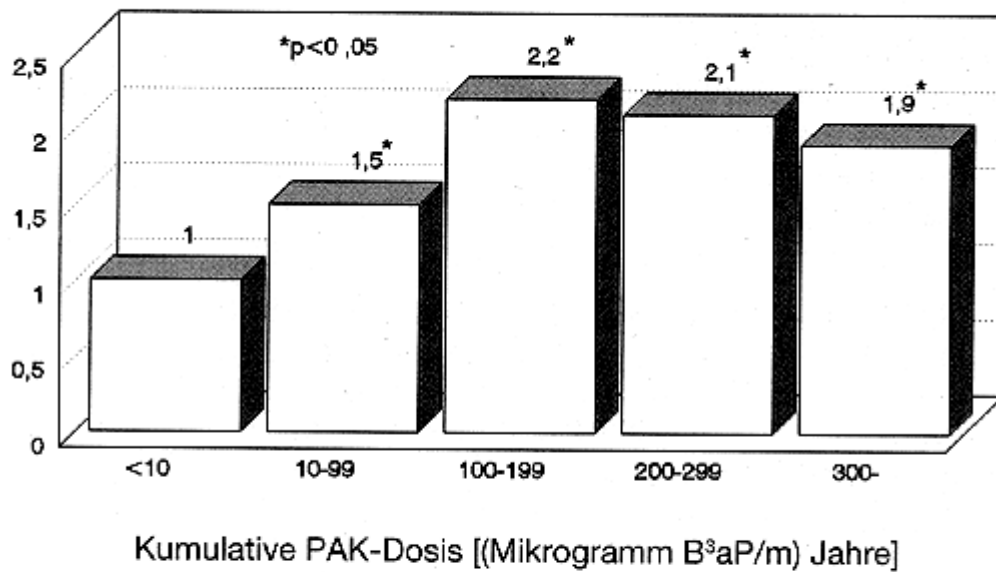


Abb. 4: Beziehung zwischen der kumulativen Benzo(a)pyren (BaP) – Dosis und dem für Rauchen adjustierten Lungenkrebsrisiko bei Beschäftigten in Söderbergaluminiumhütten (nach Armstrong et al. 1994)

Relatives Risiko

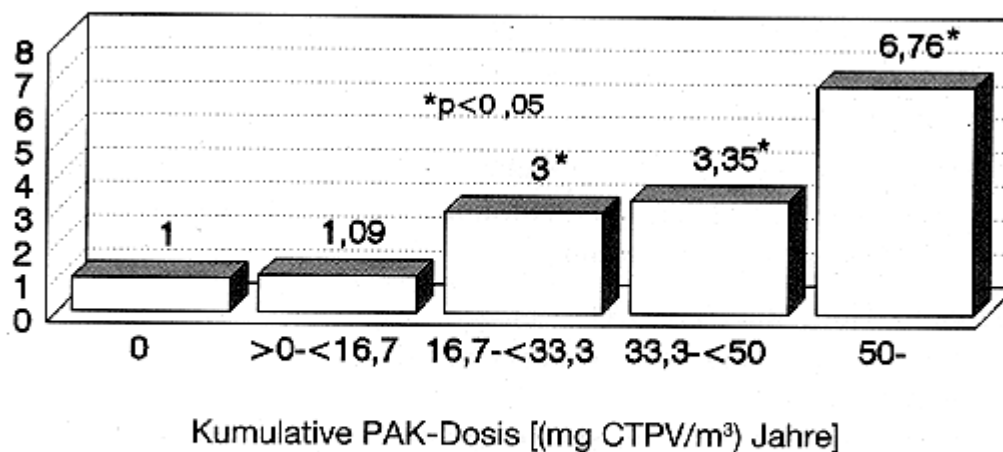


Abb. 5: Beziehung zwischen der kumulativen CTPV-Dosis und dem Lungenkrebsrisiko bei Kokereiarbeitern (nach Costantino et al. 1995)