

Freisetzung aromatischer Amine aus historischen Pulverbeizen der Jahre 1950 bis 1970 zur Färbung von Holz

N. Lichtenstein, K. Quellmalz, M. Bernards, R. Buchholz, W. Kraus, M. Poppe

Zusammenfassung Beim Umgang mit Systemen zur Holzfärbung war in der Vergangenheit eine Exposition gegenüber Azofarbstoffen auf der Basis von solchen aromatischen Aminen, die heute als krebserzeugend in Kategorien K1 und K2 eingestuft sind, denkbar. Diese Farbstoffe können unter reduktiven Bedingungen entsprechende Amine abspalten. Konkrete Informationen, z. B. in Form von Rezepturen, sind aus dem Zeitraum vor 1971 nicht verfügbar. Daher wurden 161 historische Holzbeizen aus den 1950er und 1960er Jahren auf potenziell freisetzbare oder als Verunreinigungen enthaltene eingestufte Amine untersucht. In 77 Proben ließen sich eingestufte Amine, zum Großteil jedoch in sehr geringen Konzentrationen, nachweisen. In einigen Proben wurden allerdings Amine in Konzentrationen gefunden, die darauf schließen lassen, dass in der Beize auf der Basis eingestufter Amine hergestellte Azofarbstoffe vorlagen. Mit Abstand häufigstes nachgewiesenes Amin war das K2-ingestufte 4-Aminoazobenzol.

The release of aromatic amines from legacy powder stains used from 1950 to 1970 for the staining of wood

Abstract The use of wood-staining systems in the past may conceivably have involved exposure to azo dyes based upon aromatic amines which have since been classified as category K1 and K2 carcinogens. The corresponding amines may be released from these stains by reductive cleavage. Concrete information, for example in the form of recipes, is not available from the period prior to 1971. For this reason, 161 legacy wood stains from the 1950s and 1960s were examined for classified amines which may potentially be released or contained in the form of impurities. Classified amines were detected in 77 samples, albeit for the most part in very low concentrations. In some samples, however, amines were found in concentrations which permit the conclusion that the stain contained azo dyes manufactured from classified amines. By far the most frequently detected amine was 4-aminoazobenzene, a classified K2 carcinogen.

1 Einleitung

Im Rahmen von Berufskrankheiten(BK)verfahren ist – insbesondere bei sehr schweren Erkrankungen wie Krebserkrankungen – oft die Ermittlung lange zurückliegender

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

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

Dipl.-Rest. Ralf Buchholz,

Hochschule für angewandte Wissenschaft und Kunst, Fakultät Erhaltung von Kulturgut, Hildesheim.

Dr. rer. nat. Werner Kraus,

Holz-Berufsgenossenschaft, München.

Dipl.-Ing. Marnix Poppe,

Holz-Berufsgenossenschaft, Köln.

Expositionen ausschlaggebend. Dies trifft z. B. auf die Listerkrankung BK 1301 zu, die bereits durch die 3. BK-Verordnung vom 16. Dezember 1936 eingeführt wurde und Schleimhautveränderungen, Krebs und andere Neubildungen der Harnwege durch aromatische Amine behandelt. Ursprünglich war davon insbesondere die Berufsgruppe der Chemiarbeiter betroffen, die vor allem bei der Farbstoffsynthese direkten Kontakt zu krebserzeugenden aromatischen Aminen in hoher Konzentration und meist auch über einen längeren arbeitstäglichen Zeitraum hatten. In Betrieben der Holzbranche, z. B. bei Schreibern und Tischlern, bestand kein direkter Umgang mit krebserzeugenden aromatischen Aminen. Eine Exposition ist jedoch beim Umgang mit Systemen zur Holzfärbung denkbar, die entsprechende Amine als Verunreinigung oder andere Stoffe enthalten, die aromatische Amine freisetzen können. Hier kann es sich insbesondere um Azofarbstoffe handeln, die bis 1971 auch auf der Basis von heute als krebserzeugend eingestuften Aminen hergestellt wurden und diese unter reduktiven Bedingungen abspalten können (Bild 1). Aus der Literatur sind zwar Hinweise auf derartige Farbstoffsysteme in Holzbeizen bekannt, konkrete Rezepturen aus dem Zeitraum vor 1971 sind aber nicht mehr verfügbar. Um Informationen über tatsächlich eingesetzte Produkte zu erhalten, führten die Holz-Berufsgenossenschaft und das BGIA – Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung in den Jahren 2006/2007 ein Forschungsprojekt zur Untersuchung historischer Pulverbeizen durch. Die Beizen wurden auf potenziell freisetzbare und als Verunreinigungen enthaltene krebserzeugende aromatische Amine analysiert.

2 Das Beizen von Holz

Als „Beizen“ von Holz im ursprünglichen Sinne bezeichnet man das Behandeln mit Chemikalien (z. B. Laugen, Metallsalze), die mit den im Holz vorhandenen oder weiteren zugeführten Gerbstoffen unter Farbbildung reagieren. Heute versteht man unter Beizen jede Art der Farbgebung des Holzes, ganz gleich ob durch Farbstoffe, Pigmente oder Chemikalien bzw. deren Mischungen [1]. Eine Differenzierung zwischen Färben und Beizen erfolgt nicht mehr.

Holzbeizen lassen sich z. B. in folgende Gruppen einteilen [2; 3]:

- chemische Holzbeizen, z. B. Doppelbeizen (Vor- und Nachbeize), Metallsalzbeizen,
 - Farbstoffbeizen, z. B. Wasserbeizen, Tauchbeizen, Hartholzbeizen, Antikbeizen, Spiritusbeizen, Ölbeizen, Substratbeizen,
 - Kombinationsbeizen und Substratbeizen, z. B. Räucherbeizen, Mahagonibeizen, Wachsbeizen.
- Farbstoffbeizen enthalten synthetische Farbstoffe und Ergänzungsmittel, die ein gutes Eindringen und ein gleichmäßiges Aufziehen bewirken. Der Beizvorgang besteht im

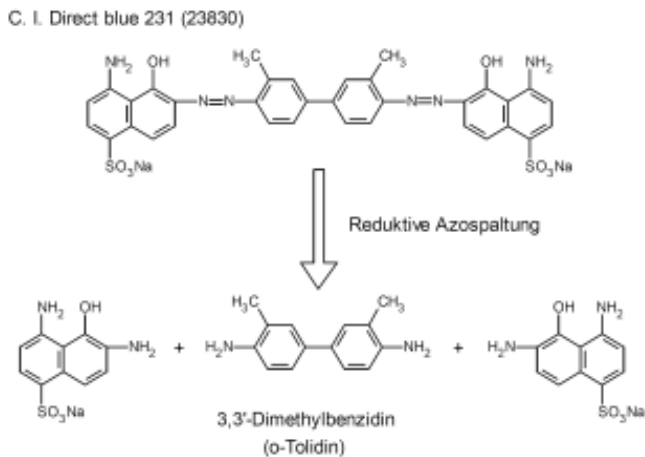


Bild 1. Freisetzung aromatischer Amine aus Azofarbstoffen.

Wesentlichen im Tränken der Holzfaser mit gelösten Farbstoffen. Die Farbstoffe werden von der Holzfaser adsorbiert, also physikalisch gebunden, und ergeben ein gleichmäßiges Beizbild. Häufig setzte man den Farbstoffbeizen Ammoniaklösung zu. Kombinationsbeizen enthalten neben Farbstoffen auch reaktionsfähige Chemikalien.

Im Regelfall wurden bis in die 1970er Jahre Holzbeizen weitestgehend als Pulverbeizen bezogen und nach Bedarf angesetzt, später wurden Beizen auch als Fertiglösung angeboten. In jüngerer Zeit spielen Pulverbeizen keine wesentliche Rolle mehr. Als Lösemittel kann bei diesen Systemen Wasser, Alkohol (in der Regel Ethanol) oder ein anderes organisches Lösemittel, z. B. Terpentinöl für Ölbeizen, zum Einsatz kommen. Pulverbeizen wurden meist als wässriges System eingesetzt; teilweise gab es auf dem Markt auch Produkte, die sowohl wasser- als auch alkohollöslich waren.

3 Historie

Seit der Mitte des 19. Jahrhunderts setzte man für das Färben von Holz zunehmend neben den früher verwendeten natürlichen Farbstoffen, z. B. Pflanzenfarben, Extrakt färbender Hölzer, Wurzeln, Früchte und Blätter, synthetische Farbstoffe ein. Bei den ersten Farbstoffen handelte es sich um Verbindungen, die auf der Grundlage von Inhaltsstoffen des Steinkohlenteers hergestellt wurden – daher auch „Teerfarbstoffe“ genannt. Die ersten zum Holzfärben eingesetzten synthetischen Farbstoffe waren vermutlich Pikrinsäure und Fuchsin sowie seit 1869 Alizarin als der erste synthetisierte natürliche Farbstoff. Chemisch handelte es sich um unterschiedliche Farbstoffgruppen, z. B. Azo-, Triphenylmethan-, Chinon-, Anthrachinon-, Azin- oder Oxazinfarbstoffe. Bereits um 1900 wurden für die Holzbeizung über 100 synthetische Farbstoffe benannt.

Nach derzeitigem Kenntnisstand wurden die verschiedenen Farbstofftypen je nach Verwendungszweck und gewünschtem Farbton immer parallel zueinander eingesetzt. Azofarbstoffe werden in zahlreichen Quellen genannt, waren aber immer nur ein Teil der potenziell eingesetzten Farbstoffe. Die Beizenhersteller verfügen heute nicht mehr über genaue Rezepturdaten aus der Zeit vor den 1970er Jahren. Genauere Angaben wie z. B. zu den Einkaufsmengen der einzelnen Beizenhersteller oder generelle Mengenbilanzen der gehandelten Produkte sowie branchenbezogen von Farbstoffen sind nicht mehr vorhanden. Auf der Basis von Rezeptur-

daten ist daher ein Einsatz von Azofarbstoffen für die Holzfärbung seit Beginn des 20. Jahrhunderts zwar grundsätzlich zu unterstellen, eine Mengenbilanzierung ist jedoch nicht möglich. Ein zusätzliches Problem ist die uneinheitliche Nomenklatur der verwendeten Farbstoffe, die häufig keine eindeutige Identifizierung der Stoffe ermöglicht.

4 Praktische Anwendung

Beizarbeiten mit wässrigen Einkomponentenbeizen lassen sich in die Arbeitsschritte Holzvorbereitung, Beizenansatz, Beizauftrag und Nachbereitung aufteilen. Bei der Holzvorbereitung wurde das Holz je nach Erfordernissen entharzt, gewässert und nach erneuter Trocknung vorgeschliffen. Die Beizlösungen wurden bis in die 1970er Jahre häufig aus Pulverbeizen hergestellt, die in heißem abgekochtem Wasser oft unter Zusatz von Ammoniaklösung gelöst wurden. Später waren auch Fertigbeizlösungen im Handel. Die Beize trug man üblicherweise mit Pinsel, Schwamm oder Lappen, in seltenen Ausnahmen durch Spritzen oder Tauchen auf. Gebeizte Oberflächen müssen wegen der meist relativ geringen Eindringtiefe sehr vorsichtig weiterbehandelt werden, um gleichmäßige Oberflächen zu gewährleisten. Daher erfolgt ein Vertreiben (Verteilung und Abnahme von Rückständen) und ein Nachschleifen (Glätten) der gebeizten Oberfläche, z. B. nur mit Rosshaar oder speziellen Beizbürsten



Bild 2. Originalverpackungen historischer Holzbeizen.

mit eingearbeiteten Lederlamellen. Anschließend kann die Oberfläche weiterbearbeitet werden, z. B. durch Überlackieren oder Wachsen.

5 Auswahl der analysierten Proben

Die Proben der Pulverbeizen stammten aus Schreinereien/Tischlereien bzw. aus den Beständen von Restauratoren und der Fakultät „Erhaltung von Kulturgut“ an der Hochschule für angewandte Wissenschaft und Kunst in Hildesheim (HAWK). Die Proben der HAWK aus einem früheren Forschungsprojekt stammten ebenfalls aus Schreinereien/Tischlereien. Es handelte sich überwiegend um Originalgebände. Eine genaue Datierung der Proben war bis auf wenige Ausnahmen, bei denen zumindest Einkaufsdaten vorliegen, nicht möglich; aufgrund der bei den Probenahmen erhaltenen Angaben sowie der Verpackungen etc. (Bild 2) ist im Regelfall ein Herstellungsdatum vor 1970 anzunehmen (Bereich 1950er/1960er Jahre).

6 Analysenverfahren

Die Proben wurden in Anlehnung an Analysenverfahren aus dem Bereich der Prüfung von Bedarfsgegenständen untersucht:

- DIN EN 14362-1 und -2 „Textilien – Verfahren für die Bestimmung bestimmter aromatischer Amine aus Azofarbstoffen“ [4],
- DIN EN ISO 17254 „Leder – Chemische Prüfungen – Bestimmung bestimmter Azofarbstoffe in gefärbten Ledern (Norm-Entwurf 3/2008) [5].

Das Verfahren zur Analyse der Holzbeizen ist im Vergleich zu denen in diesen Normen leicht modifiziert und basiert auf der reduktiven Spaltung der enthaltenen Azofarbstoffe. Die freigesetzten aromatischen Amine werden mit *N*-Methylbis(heptafluorbutyramid) oder Heptafluorbuttersäureanhydrid derivatisiert und gaschromatografisch mit massenselektiver Detektion qualitativ und quantitativ bestimmt. Die Identifizierung der Amine erfolgt über die Massenspektren und Retentionszeiten der Amide. Die Quantifizierung wird mit charakteristischen Massen unter Verwendung interner Standards durchgeführt. Die Bestimmungsgrenzen liegen in der Größenordnung von 1 bis 5 mg/kg (ppm).

6.1 Verfahrensbeschreibung

Es werden etwa 100 mg Pulverbeize eingewogen, 15 ml der auf 70 °C erwärmten Citratpufferlösung (pH 6) zugegeben

und das Reaktionsgefäß 30 min bei 70 °C im Wasserbad temperiert. Danach werden 3 ml frisch angesetzte Natriumdithionitlösung in das Reaktionsgefäß gegeben, kräftig geschüttelt und weitere 30 min bei 70 °C im Wasserbad behandelt. Die Reaktionslösung wird im Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt, auf eine Kieselgursäule gegeben und 15 min einwirken gelassen. Das Reaktionsgefäß wird mit einer Mischung aus 1 ml methanolischer KOH-Lösung und 5 ml Methyl-tert.-butylether nachgespült; diese wird ebenfalls auf die Säule gegeben. Die Kieselgursäule wird dann zweimal mit jeweils 10 ml und abschließend noch einmal mit 60 ml Methyl-tert.-butylether eluiert. Die Eluate werden in einem 100-ml-Rundkolben aufgefangen und bei ca. 300 hPa im Vakuum und 50 °C auf etwa 2 ml eingengt.

Die eingengte Lösung wird mit Toluol in einen 5-ml-Messkolben überführt. Als interne Standards werden 100 µl einer Naphthalin-d₈-, Anthracen-d₁₀- und Terphenyl-Lösung zugegeben und auf 5 ml aufgefüllt. Von dieser Probelösung wird 1 ml abgenommen, mit 300 µl *N*-Methylbis(heptafluorbutyramid) versetzt und eine Stunde bei 70 °C temperiert.

Mit dieser Lösung erfolgt die gaschromatografisch-massenspektrometrische (GC/MS) Bestimmung im fullscan-Modus. **Tabelle 1** zeigt die GC/MS-Arbeitsbedingungen. Die Auswertung geschieht mithilfe interner Standards über die charakteristischen Massen der einzelnen Amine in **Tabelle 2**.

Ausgewertet werden alle in **Tabelle 2** genannten primären aromatischen Amine, die derzeit nach den Kriterien des Anhangs VI der Richtlinie 67/548/EWG [6] in die Kategorien krebserzeugend K1 und K2 eingestuft sind und aus Azofarbstoffen freigesetzt werden können.

Aus Farbstoffen freigesetztes 5-Nitro-*o*-toluidin, 4-Aminoazobenzol oder *o*-Aminoazotoluol kann ganz oder teilweise weiter reduziert werden. Eine Quantifizierung ist daher beim qualitativen Nachweis dieser Amine nicht möglich, nur ein Minimalwert kann angegeben werden.

7 Ergebnisse

Insgesamt wurden 161 Beizenproben (127 Proben von zwei großen Herstellern sowie 34 Proben von weiteren zwölf Herstellern) analysiert. K1- und K2-Amine wurden in 77 Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze von 5 ppm nachgewiesen. Im Folgenden sind die Analyseergebnisse, differenziert nach den K1-Aminen Benzidin, 2-Naphthylamin, 4-Chlor-*o*-toluidin und 4-Aminobiphenyl sowie K2-Aminen, zusammengestellt.

Tabelle 1. Arbeitsbedingungen Kapillargaschromatografie-Massenspektrometrie.

| | |
|--------------------|--|
| Trennsäule | Rxi-5Sil MS, Länge 30 m, Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm |
| Injektorsystem | PTV-Injektor, 70 bis 350 °C (10 °C/s), 30 s splitlos |
| Trägergas | Helium |
| Temperaturprogramm | 60 bis 250 °C (5 °C/min), 250 °C (10 min) Clean Phase (15 Minuten 300 °C) |
| Trägergasströmung | Druckprogramm: 50 bis 150 kPa (3 kPa/min) 150 kPa (15 min) |
| Injektionsvolumen | 1 µl splitlos |
| Massenspektrometer | Thermo-Finnigan DSQ-Quadrupol, Direktkopplung, Elektronenstoß-Ionisierung |
| Quellentemperatur | 230 °C |
| Scanbereich | 100 bis 700 amu Fullscan, Scanrate 1 000 amu/s |

Tabelle 2. Bei den Analysen berücksichtigte aromatische Amine.

| Nr. | Stoff | CAS-Nr. | Retentionszeit in min | Auswertemassen in m/z |
|-----|-----------------------------------|----------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | o-Toluidin | 95-53-4 | 11,13 | 134+303 |
| 2 | 2-Methoxyanilin | 90-04-0 | 13,57 | 135+319 |
| 3 | 4-Chloranilin | 106-47-8 | 14,16 | 323+325 |
| 4 | 4-Chlor-o-toluidin | 95-69-2 | 15,14 | 168+337 |
| 5 | 2-Methoxy-5-methyl-anilin | 120-71-8 | 15,41 | 164+333 |
| 6 | 2,4,5-Trimethylanilin | 137-17-7 | 16,02 | 162+331 |
| 7 | 5-Nitro-o-toluidin | 99-55-8 | 20,20 | 179+348 |
| 8 | 4-Methyl-m-phenylendiamin | 95-80-7 | 20,49 | 345+514 |
| 9 | 2-Naphthylamin | 91-59-8 | 21,41 | 142+339 |
| 10 | 4-Methoxy-m-phenylendiamin | 615-05-4 | 22,34 | 346+530 |
| 11 | 4-Aminobiphenyl | 92-67-1 | 25,34 | 168+365 |
| 12 | 4-Aminoazobenzol | 60-09-3 | 29,50 | 288+393 |
| 13 | o-Aminoazotoluol | 97-56-3 | 30,07 | 302+421 |
| 14 | Benzidin | 92-87-5 | 33,38 | 379+576 |
| 15 | 4,4'-Oxidianilin | 101-80-4 | 33,50 | 395+592 |
| 16 | 4,4'-Diaminodiphenylmethan | 101-77-9 | 34,26 | 132+590 |
| 17 | 3,3'-Dimethylbenzidin | 119-93-7 | 34,56 | 407+604 |
| 18 | 3,3'-Dichlorbenzidin | 91-94-1 | 34,84 | 609+644 |
| 19 | 4,4'-Methylendi-o-toluidin | 838-88-0 | 35,28 | 603+618 |
| 20 | 4,4'-Methylen-bis-(2-chloranilin) | 101-14-4 | 35,83 | 300+623+658 |
| 20 | 4,4'-Thiodianilin | 139-65-1 | 36,20 | 411+439+608 |
| 22 | 3,3'-Dimethoxybenzidin | 119-90-4 | 37,35 | 636 |

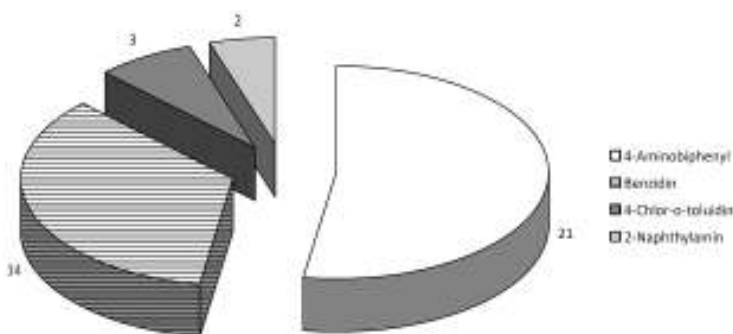


Bild 3. Verteilung der nachgewiesenen K1-Amine (Anzahl der Proben).

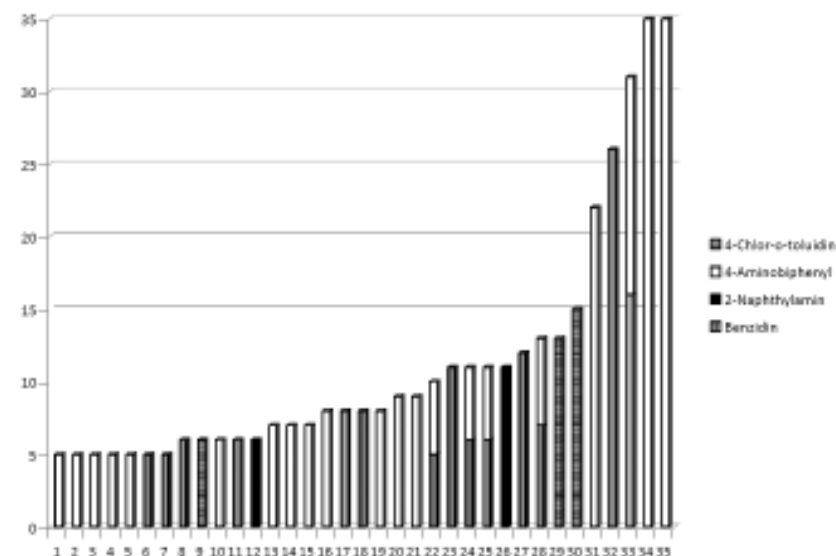


Bild 4. K1-Amine und deren Konzentrationen für alle Proben mit Aminkonzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze.

7.1 K1-Amine

In 35 Proben (22 %) wurden K1-Amine, allerdings in sehr niedrigen Konzentrationen, nachgewiesen. Überwiegend wurde in den Holzbeizen jeweils nur ein K1-Amin gefunden, in fünf Proben je zwei Amine. Die gefundenen Amine verteilen sich wie in **Bild 3** dargestellt.

In mehr als der Hälfte der Proben mit Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze wurde 4-Aminobiphenyl gefunden, gefolgt von Benzidin in rund einem Drittel der Proben. 4-Chlor-o-toluidin und 2-Naphthylamin waren nur in drei bzw. zwei Proben nachweisbar.

Bild 4 zeigt die Analysenergebnisse für die Proben mit Aminkonzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze. Der Gehalt an K1-Aminen betrug als Summenwert maximal 35 ppm.

In **Bild 5** ist die Verteilung der Konzentrationen an K1-Aminen dargestellt.

7.2 K2-Amine

In 57 Proben (ca. 35 %) wurden K2-Amine nachgewiesen. Hierbei handelt es sich um 4-Aminoazobenzol, o-Toluidin, 2-Methoxyanilin, 3,3'-Dimethoxybenzidin, 2-Methoxy-5-methylanilin, 4-Chloranilin und 4-Methyl-m-phenylendiamin (**Bild 6**).

Die Konzentrationen von K2-Aminen lagen (ohne Berücksichtigung von Ami-

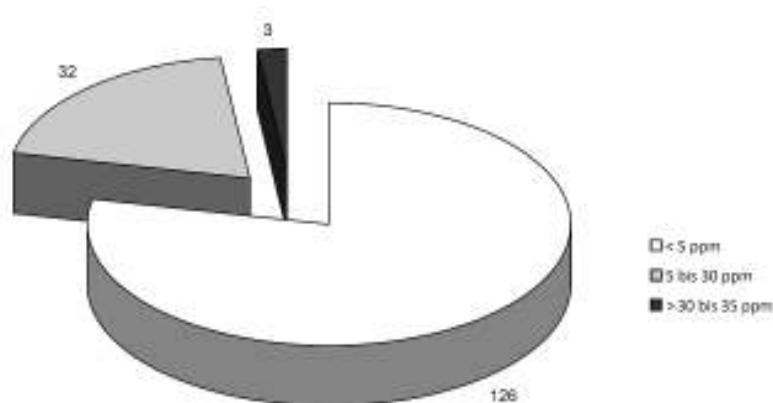


Bild 5. Verteilung der Konzentrationen von K1-Aminen in den analysierten Holzbeizen.

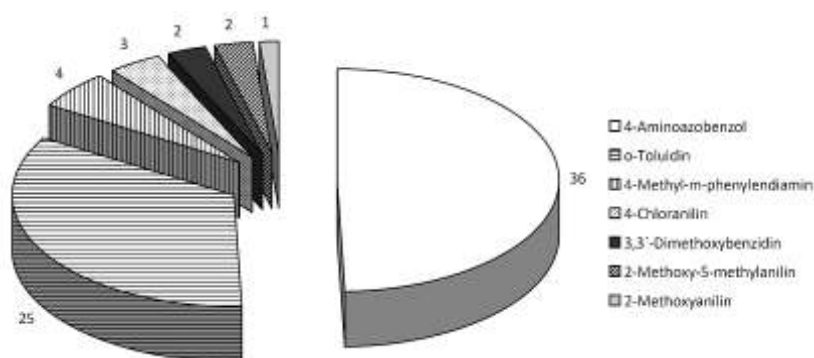


Bild 6. Verteilung der nachgewiesenen K2-Amine (Anzahl der Proben).

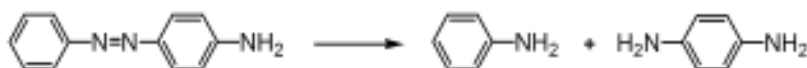


Bild 7. Spaltung von Aminoazobenzol in Anilin und p-Phenylendiamin.

noazobenzol, s. u.) mit Ausnahme von insgesamt fünf Proben unter 500 ppm. Zwei Proben wiesen sehr hohe Gehalte auf:

- o-Toluidin – eine Probe mit 52 000 ppm,
- 3,3'-Dimethoxybenzidin – eine Probe mit 72 000 ppm.

Aminoazobenzol wurde in 36 Proben nachgewiesen, die ermittelten Konzentrationen lagen in elf Proben oberhalb von 500 ppm mit einem Maximalwert von 2 800 ppm. Amino-

azobenzol kann unter den Aufschlussbedingungen wie in Abschn. 6 beschrieben in die nicht eingestuft aromatischen Amine Anilin und Phenylendiamin weiter gespalten werden (Bild 7).

Über den Anteil des Aminoazobenzols, das damit dem Nachweis entzogen wird, kann keine Aussage gemacht werden. Die ermittelten Konzentrationen sind Minimalwerte und können erheblich höher liegen.

8 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

In rund der Hälfte der Proben waren keine K1- oder K2-Amine nachweisbar. K1-Amine wurden in 22 % der Proben nachgewiesen, die Konzentrationen lagen bei maximal 35 ppm als Summenkonzentration. Bei Konzentrationen in dieser Größenordnung ist praktisch auszuschließen, dass bei diesen Materialien auf der Basis von K1-Aminen hergestellte Azofarbstoffe in der Rezeptur enthalten waren. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass es sich hier um Verunreinigungen z. B. der Farbstoffe handelt.

Insgesamt sieben K2-Amine waren in knapp der Hälfte der Proben nachweisbar. Zwei Proben wiesen Konzentrationen von 52 000 bzw. 72 000 ppm auf. Dies lässt darauf schließen, dass hier in der Beize auf der Basis dieser Amine hergestellte Azofarbstoffe mit einem Gehalt im zweistelligen Prozentbereich vorlagen.

Das mit Abstand am häufigsten nachgewiesene K2-Amin ist 4-Aminoazobenzol. Die er-

mittelten Konzentrationen lagen in rund 7 % der Proben im Bereich zwischen 500 und 2 800 ppm. Eine Quantifizierung ist wegen der möglichen weiteren Reduktion von 4-Aminoazobenzol unter den Aufschlussbedingungen nicht möglich. Die Ergebnisse lassen jedoch darauf schließen, dass Azofarbstoffe auf der Basis diesesamins in den untersuchten Pulverbeizen zum Einsatz kamen.

Literatur

- | | |
|--|--|
| <p>[1] Holz-Lexikon. 3. Aufl. Stuttgart: DRW 1988.</p> <p>[2] Buchholz, R.: Zur Entwicklung und Geschichte der synthetischen Holzbeize. Diplomarbeit Fachhochschule Hildesheim 2001.</p> <p>[3] Michaelsen, H.; Buchholz, R.: Vom Färben des Holzes. Peterberg: Michael Imhof 2006.</p> <p>[4] DIN EN 14362: Textilien – Verfahren für die Bestimmung bestimmter aromatischer Amine aus Azofarbstoffen – Teil 1: Verwendungsnachweis bestimmter Azofarbstoffe ohne vorherige</p> | <p>Extraktion. Teil 2: Verwendungsnachweis bestimmter Azofarbstoffe durch Extraktion der Fasern. Berlin: Beuth 2003.</p> <p>[5] DIN EN ISO 17234 (Entwurf): Leder – Chemische Prüfungen – Bestimmung bestimmter Azofarbstoffe in gefärbten Ledern. Berlin: Beuth 2008.</p> <p>[6] Richtlinie 67/458/EWG des Rates vom 27. Juni 1967 zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe. ABl. EG (1967) Nr. L 196, S. 1.</p> |
|--|--|