

Gefahrstoffe in persönlicher Schutzausrüstung: Wie „gesund“ muss PSA sein?

C. Mattiuzzo

1 Einleitung

Persönliche Schutzausrüstungen (PSA) sind moderne Industrieprodukte und werden häufig aus oder mithilfe Dutzender Stoffe hergestellt. Die Hersteller müssen trotzdem dafür sorgen, dass von den von ihnen in Verkehr gebrachten Produkten keine Gefährdungen ausgehen. Angesichts der Vielzahl der bei der Herstellung verwendeten Stoffe und Materialien ist das sicher eine erhebliche Herausforderung. Nicht nur für Hersteller, sondern auch für Prüfstellen, die die PSA daraufhin untersuchen, ob sie den gesetzlichen Vorschriften (künftig die neue Europäische PSA-Verordnung [1]) entsprechen.

Die neue Europäische Verordnung fordert konkret in Anhang II, Abschnitt 1.2, dass von PSA keine inhärenten Risiken und anderen störenden Eigenschaften ausgehen. Insbesondere dürfen die verwendeten Ausgangswerkstoffe und ihre möglichen Zersetzungsprodukte Gesundheit und Sicherheit des Nutzers nicht beeinträchtigen. Um diese und andere Anforderungen umzusetzen und zu prüfen, können Hersteller und Prüfstellen auf harmonisierte Normen zurückgreifen, im Falle von Schutzhandschuhen in erster Linie DIN EN 420 „Schutzhandschuhe – Allgemeine Anforderungen und Prüfverfahren“.

Diese Norm wird gerade überarbeitet, und zwar nicht auf europäischer, sondern auf internationaler Ebene, sodass sie nach ihrer Veröffentlichung eine andere Nummer haben wird – möglicherweise DIN EN ISO 21420. Sie wird aller Voraussicht nach auch ein ausführlicheres Kapitel zum Thema „Unschädlichkeit von Schutzhandschuhen“ enthalten. Schon bisher ist in der aktuellen Fassung der Norm DIN EN 420 festgelegt, welchen pH-Wert Schutzhandschuhe haben müssen, welcher Gehalt an Chrom(VI) in Handschuhen, die Leder enthalten, nicht überschritten werden darf und dass Schutzhandschuhe aus Naturkautschuk hinsichtlich ihres extrahierbaren Proteingehalts die in DIN EN 455-3 festgelegten Anforderungen erfüllen müssen.

Künftig sollen daneben auch Festlegungen zur Freisetzung von Nickel und zum Gehalt krebserzeugender Amine aus Azofarbstoffen sowie von N,N-Dimethylformamid (DMF) hinzukommen. Es ist sehr zu begrüßen, dass das Thema „Unschädlichkeit“ auch in der Normung eine wachsende Rolle spielt, und damit versucht wird, der Komplexität des Problems besser Rechnung zu tragen.

Um – wie von der Verordnung gefordert – Gesundheit und Sicherheit der Benutzer in einem hohen Maße zu schützen, dürfen Träger von z. B. Schutzhandschuhen, soweit dies möglich ist, keinen gesundheitsschädlichen Stoffen aus-

gesetzt werden. Das heißt, schon im Herstellungsprozess ist für die PSA zu vermeiden, dass die verwendeten Materialien irgendwann Stoffe freisetzen, die giftig sein, Krebs erzeugen, Erbgut verändern, Allergien auslösen oder die Frucht im Mutterleib schädigen können. Dabei ist nicht nur technischen und wirtschaftlichen Erwägungen Rechnung zu tragen: Entscheidend ist der verfügbare Stand der Technik und der Praxis zum Zeitpunkt des Entwurfs und der Herstellung [1].

2 Kriterien für die Bewertung am Beispiel von N,N-Dimethylformamid (DMF)

Ein Stoff, über den in diesem Zusammenhang seit einigen Jahren heftig diskutiert wird, ist DMF, das als Lösemittel verwendet wird, um Schutzhandschuhe im Tauchverfahren mit Polyurethan zu beschichten. Polyurethanbeschichtete Handschuhe werden in sehr großen Stückzahlen verwendet; in Großbetrieben können es bis zu 100 000 Paar pro Jahr sein. Insbesondere dort, wo ölige Materialien verwendet werden, haben sie für den Anwender große Vorteile und werden auch wieder in Bereichen eingesetzt, in denen man versucht hatte, sie z. B. durch nitrilbeschichtete Handschuhe zu ersetzen.

DMF ist jedoch ein lebertoxischer Stoff, der sehr schnell über die Haut aufgenommen wird. Er ist auch EU-weit als fruchtschädigend (embryotoxisch) eingestuft. Darüber hinaus wurde er kürzlich von der International Agency for Research on Cancer (IARC) mit der Kategorie 2A klassifiziert, d. h. als wahrscheinlich krebserzeugend beim Menschen eingestuft [2]. Aus diesen Gründen fordert in Deutschland die Technische Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 401 [3] nicht nur, dass polyurethanbeschichtete Handschuhe höchstens 10 mg DMF pro kg Handschuhmaterial enthalten dürfen (dies würde 0,001 % Gewichtsanteil entsprechen), sondern auch, dass kein DMF freigesetzt werden darf. Gegenwärtig wird allerdings diskutiert, in der künftigen DIN EN ISO 21420 einen Grenzwert für DMF festzulegen, der nicht nur weit oberhalb der Nachweisgrenze gängiger Prüfverfahren, sondern mit 0,1 % Gewichtsanteil auch um den Faktor 100 über dem von der TRGS 401 geforderten Wert liegt.

Verfechter dieses oder anderer um ein Vielfaches höherer Grenzwerte für DMF in der Produktnorm für Schutzhandschuhe argumentieren entweder auf der Basis von Arbeitsplatzgrenzwerten (AGW) in der Luft [4] oder der Europäischen Chemikalienverordnung REACH [5]. Diese Ansätze können aus unterschiedlichen Gründen leicht in die falsche Richtung gehen und zu Ergebnissen führen, die aus der Sicht von Sicherheit und Gesundheitsschutz bei der Arbeit nicht akzeptabel sind.

Das europäische Binnenmarktrecht sorgt nicht nur für faire Marktbedingungen, sondern hat gleichermaßen das Ziel, Gesundheitsschutz am Arbeitsplatz an der Quelle sicherzustellen. Daher ist wie hier im speziellen Fall des DMF,

Dipl.-Ing. Corrado Mattiuzzo,
Geschäftsstelle der Kommission Arbeitsschutz und
Normung (KAN), Sankt Augustin.

und entsprechend angepasst auch für andere Gefahrstoffe in PSA, eine differenzierte Betrachtung erforderlich.

3 Argumente gegen die Verwendung von Arbeitsplatzgrenzwerten zur Produktbeurteilung

- Unabhängig von der Art des Gefahrstoffes ist ein AGW für solche Arbeitsplätze gedacht, an denen es nicht vermieden werden kann, mit diesem Gefahrstoff umzugehen, weil er für den dortigen Produktionsprozess erforderlich ist. Um bei unserem Beispiel zu bleiben, heißt das, er wäre nur dann eine relevante Größe, wenn es zum Beispiel darum ginge, den Wert für die durchschnittliche Konzentration von DMF in der Luft am Arbeitsplatz bei der Handschuhproduktion zu bewerten. Nach der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) ist der AGW der Grenzwert für die zeitlich gewichtete durchschnittliche Konzentration eines Stoffes in der Luft. Aus PSA freigesetztes DMF wird jedoch insbesondere über die Haut der Benutzer aufgenommen.
- Der AGW für DMF deckt zudem die fruchtschädigende Wirkung ausdrücklich nicht ab. Paragraph 5 der Mutterschutzrichtlinien-Verordnung verlangt, dass Schwangere dem fruchtschädigenden DMF nicht ausgesetzt werden dürfen. Aus Sicht der Prävention muss in diesem Zusammenhang davon ausgegangen werden, dass
 - Frauen sich ihrer Schwangerschaft häufig nicht sofort bewusst sind und demzufolge den Arbeitgeber nicht schnell genug darüber informieren können, damit dieser rechtzeitig die notwendigen Konsequenzen zieht;
 - viele Anwender von polyurethanbeschichteten Schutzhandschuhen kleinere Betriebe sind oder solche, in denen kein ausreichender gefahrstoffrelevanter Sachverstand vorliegt, und die sich der Gefahr gar nicht bewusst sind, dass Schutzhandschuhe möglicherweise fruchtschädigende Stoffe enthalten, vor der sie schwangere Beschäftigte zu schützen hätten.
- Handschuhe, die beispielsweise vermeidbare DMF-Gehalte aufweisen, etwa weil sie im Rahmen des Herstellungsprozesses nicht ausreichend gewaschen wurden, können auch höhere Gehalte an anderen wasserlöslichen Produktionsrückständen wie etwa Phenolen enthalten, von denen zusätzliche Gefahren ausgehen, und die zudem zu einer Mischexposition führen. Eine schwer bewertbare Mischexposition ergibt sich auch dann, wenn Beschäftigte DMF und anderen Chemikalien gleichzeitig aus Handschuhen und aus der Arbeitsumgebung ausgesetzt werden. Weder der AGW noch eventuelle Alternativen wie „Derived no-effect-levels“ (DNEL¹⁾) nach der REACH-Verordnung sind daher Größen, die dafür verwendet werden dürfen, vermeidbar hohe Schadstoffgehalte in persönlicher Schutzausrüstung zu rechtfertigen.

4 Weitere Grenzen der Verwendung von REACH, um den Stand der Technik für Produkte zu ermitteln

- Sehr verkürzt gesagt, müssen Chemikalien im Sinne von REACH registriert werden, sobald beim Herstellen und Inverkehrbringen von Stoffen eine gewisse Mengen-

schwelle überschritten wird. Stoffe in Erzeugnissen – wie etwa PSA oder Elektrogeräte – müssen nur dann registriert werden, wenn sie bei normaler oder vernünftigerweise vorhersehbarer Verwendung freigesetzt werden sollen. Für besonders besorgniserregende Stoffe gibt es zudem Zulassungsverfahren.

- In Anhang XVII der REACH-Verordnung wird das Herstellen, Inverkehrbringen und Verwenden bestimmter gefährlicher Stoffe, Gemische und Erzeugnisse geregelt. Für PSA ist z. B. relevant, dass der Gehalt an Chrom(VI) in Ledererzeugnissen sowie in Erzeugnissen, die Lederteile enthalten, auf 5 mg/kg (d. h. 0,0005 % Gewichtsanteil) begrenzt ist, sofern sie mit der Haut in Berührung kommen können. Des Weiteren dürfen Azofarbstoffe, die durch reduktive Spaltung bestimmte Amine in nachweisbaren Konzentrationen (gegenwärtig > 50 mg/kg, d. h. 0,005 % Gewichtsanteil) freisetzen können, nicht in Textil- und Ledererzeugnissen, die mit der menschlichen Haut oder der Mundhöhle direkt und längere Zeit in Berührung kommen können, verwendet werden. Auch dürfen Kleidungsstücke, die unmittelbar und länger mit der Haut in Berührung kommen, nicht mehr als 0,5 µg/(cm² x Woche) Nickel freisetzen.
- Im Falle solcher bereits bewerteter gefährlicher Stoffe ist es in der Regel richtig, dass die in Anhang XVII der REACH-Verordnung festgelegten (und häufig an den Nachweisgrenzen orientierten) Grenzwerte auch in die Produktnormung für PSA übernommen werden. Für Chrom(VI)-Verbindungen ist dies bereits seit Langem in DIN EN 420 geschehen; für die Azofarbstoffe und Nickel wird dies aller Wahrscheinlichkeit in der kommenden DIN EN ISO 21420 entsprechend ergänzt.
- Für DMF stellt sich die Situation anders dar: DMF steht bislang nur in der Kandidatenliste für besonders besorgniserregende Stoffe, für die eine Zulassung unter REACH angestrebt wird. Im Zulassungsverfahren wird für jede Verwendung geprüft, ob der Stoff durch geeignete Alternativen oder -technologien ersetzt werden kann. Diese noch nicht abgeschlossene Bewertung ist für Anforderungen in Arbeitsschutzregeln und Produktherstellungsverfahren zu berücksichtigen und auch bedeutsam für Produktsicherheitsnormen. Insbesondere spricht dies gegen den nun ins Spiel gebrachten Wert von 0,1 % des Gewichtsanteils als eine im Sinne der Produktsicherheit relevante Schwelle. Bestenfalls kann dieser in der PSA-Normung gegenwärtig für DMF diskutierte Wert – wie bereits erwähnt – das 100-Fache des in der TRGS 401 festgeschriebenen Gewichtsanteils – als eine Schwelle zur Informationspflicht verstanden werden, wie sie in Artikel 33 unter REACH festgelegt ist.
- Letztlich ist aber ohnehin genauer zu prüfen, ob REACH für DMF in polyurethanbeschichteten PSA überhaupt heranzuziehen ist: DMF wird hier nicht bestimmungsgemäß freigesetzt, sondern hat nach dem Verarbeitungsprozess seine Funktion erfüllt und wird eigentlich zu Abfall. Damit hätte sich der Status im Handschuh geändert, sodass nach Artikel 2 Absatz 2 kein Stoff, Gemisch oder Erzeugnis im Sinne der REACH-Verordnung vorliegen würde [6]. In jedem Falle kann, unabhängig davon, ob ein Stoff im Sinne von REACH registrierungspflichtig, beschränkt oder zulassungspflichtig ist, auch aus der Schwelle zur Informationspflicht von REACH kein allgemeingültiger Gewichtsanteil des Stoffes in einem Produkt abgeleitet werden, der

¹⁾ DNEL sind „abgeleitete Expositionshöhen“, oberhalb derer Menschen nicht exponiert werden sollten.

als unschädlich bei der Benutzung dieses Produktes eingestuft oder gar als Maßstab zur Konkretisierung des PSA-Binnenmarktrechts verwendet werden kann²⁾.

5 Bewertung aus Sicht der Prävention

- Arbeitgeber sind verpflichtet, die für die Sicherheit und den Gesundheitsschutz der Arbeitnehmer erforderlichen Maßnahmen zu treffen und dabei auch besonders gefährdete Risikogruppen zu schützen, hierzu zählen z. B. Jugendliche, Allergiker oder Schwangere. Dies bedeutet, wenn PSA zur Verfügung gestellt wird, muss sie
 - Schutz gegenüber den zu verhütenden Gefahren bieten, ohne selbst ein größeres Risiko mit sich zu bringen,
 - für die am Arbeitsplatz gegebenen Bedingungen geeignet sein und
 - den gesundheitlichen Erfordernissen der Arbeitnehmerinnen und Arbeitnehmer Rechnung tragen.
- In der Prävention und im Produktsicherheitsrecht gilt das Minimierungsgebot. Wenn es nach dem Stand der Technik vermieden werden kann, so ist das Freisetzen aus PSA von Stoffen, die sich auf den Träger der PSA schädlich auswirken können, grundsätzlich zu vermeiden, und zwar unabhängig von toxikologisch begründeten Grenzwertszenarien.
- Um die geltenden Rechtsvorschriften zu erfüllen, müssen die Hersteller daher dafür Sorge tragen, dass Handschuhe höchstens 10 mg DMF pro kg Handschuhmaterial enthalten. Geeignete Messverfahren für die Normung und Schutzhandschuhe, bei denen dieser Wert eingehalten wird, stehen zur Verfügung [7].
- Es reicht insbesondere nicht aus, polyurethanbeschichtete Handschuhe anhand von Grenzwerten für DMF zu bewerten, die für die betriebsbedingte Exposition am Arbeitsplatz oder im Rahmen von Informationsverpflichtungen von REACH festgelegt wurden. Das immer stärker aufkommende Thema „Unschädlichkeit“ und die damit zusammenhängenden Produktgrenz-

²⁾ Ökotex-Standard lässt 0,1 % DMF (w/w) für Bekleidung zu; PSA wird aber im Gegensatz zu normaler Kleidung sehr häufig, zum Teil sogar mehrmals täglich, durch neue ersetzt, was die dauerhafte Exposition erheblich beeinflusst.

werte muss nicht nur für DMF, sondern auch für andere ggf. künftig infrage kommenden Gefahrstoffe in PSA auf eine Weise in der Produktnormung behandelt werden, die den Grundsätzen der Prävention und des Binnenmarktrechts entspricht.

Literatur

- [1] *Thierbach, M.*: Die neue europäische PSA-Verordnung. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 76 (2016) Nr. 5, S. 187-190.
- [2] *Grosse, Y.; Loomis, D.; Guyton, K.; El Ghissassi, F.; Bouvard, V.; Benbrahim-Tallaa, L.; Mattock, H.; Straif, K.*: Carcinogenicity of some industrial chemicals. The Lancet 17 (2016) Nr. 4, S. 419-420.
- [3] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Gefährdung durch Hautkontakt – Ermittlung, Beurteilung, Maßnahmen (TRGS 401). GMBL (2008) Nr. 40/41, S. 818-845; zul. geänd. GMBL (2011) Nr. 9, S. 175.
- [4] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte (TRGS 900). BArbBl. (2006) Nr. 1, S. 41-55; zul. geänd. GMBL (2015) Nr. 60, S. 1186-1189.
- [5] Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Agentur für chemische Stoffe, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission. ABl. EU (2006) Nr. L 396, S. 1-851.
- [6] Erzeugnisse – Anforderungen an Produzenten, Importeure und Händler (REACH-Info 6). Hrsg.: Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Dortmund. www.reach-clp-biozid-helpdesk.de/de/Publikationen/Broschueren/REACH-Broschueren.html (zur Avivage: S. 21)
- [7] *Schripp, T.*: Nachweisverfahren für DMF in Schutzhandschuhen. KANBrief (2015) Nr. 3, S. 15. www.kan.de/fileadmin/Redaktion/Dokumente/KAN-Brief/de-en-fr/15-3.pdf