

Grundlagen für die Prüfung von Gehörschützern auf ihren Gehalt an Gefahrstoffen

Analytik und Beurteilungskriterien

N. Lichtenstein, M. Jaschke, E. Nies, A. Möller

Zusammenfassung Zur Erarbeitung von Prüfgrundlagen für die Vergabe eines BG-PRÜFZERT-Zeichens „Schadstoffarme Gehörschützer“ hat der berufsgenossenschaftliche Fachausschuss „Persönliche Schutzausrüstungen“ zusammen mit dem Berufsgenossenschaftlichen Institut für Arbeitsschutz – BGIA eine interdisziplinäre Arbeitsgruppe eingerichtet. Diese einigte sich in einem ersten Schritt auf adäquate Nachweisverfahren, die als Konvention für die im Rahmen der Zertifizierung durchzuführenden chemischen Analysen dienen sollten. Die untersuchte Stoffpalette umfasste Metalle und Halbmetalle (Arsen, Antimon, Blei, Zinn), zinnorganische Verbindungen sowie Phthalate. Die Verfahren wurden auf ihre Eignung bzw. Validität in einem Ringversuch geprüft, an dem sich drei Laboratorien beteiligten. Parallel dazu erfolgte eine Auswertung toxikologischer und regulatorischer Informationen zu Produkten des täglichen Bedarfs mit denselben kritischen Inhaltsstoffen, um über Analogieschlüsse akzeptable Höchstkonzentrationen ableiten zu können. Schließlich wurden Grenzwerte für die Vergabe des Prüfzeichens festgelegt, wobei die technische Machbarkeit bei der Produktion von Gehörschützern, Bestimmungsgrenzen der analytischen Verfahren und toxikologische Erfahrungen berücksichtigt wurden.

Basic principles for testing ear protection equipment for content of hazardous substances – analysis and evaluation criteria

Abstract The BG expert committee „Personal Protective Equipment“, in cooperation with the BG Institute for Occupational Safety and Health (BGIA), has established an interdisciplinary working group to develop testing criteria for awarding the certification mark BG-PRÜFZERT „Schadstoffarme Gehörschützer“ (low pollutant hearing protection devices). In an initial step of the process, the working group agreed to an adequate testing procedure that should serve as a convention for the chemical analyses to be performed in the framework of the certification. The substances to be determined included metals and half-metals (arsenic, antimony, lead, tin), tin-organic compounds, as well as phthalates. The procedures were tested to determine their suitability and/or validity within a round-robin test in which three laboratories participated. In a parallel process, toxicological and regulatory information on products for everyday use that contain the same critical substances were evaluated in order to permit the derivation of analogous conclusions on maximum acceptable concentration levels. Finally, the limit values for awarding the test mark were set under consideration of the technical feasibility of manufacturing the ear protection devices, the detection limits of the analytic procedure, and previous experience in toxicology.

1 Einleitung

Im März und Juli 2002 veröffentlichte die Zeitschrift „ÖKO-TEST“ [1] Untersuchungsergebnisse zu Schadstoffgehalten

Dr. rer. nat. Norbert Lichtenstein, Dipl.-Ing. Meinhard Jaschke,
Dr. rer. nat. Eberhard Nies, Dr. rer. nat. Angela Möller,
Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz – BGIA,
Sankt Augustin.

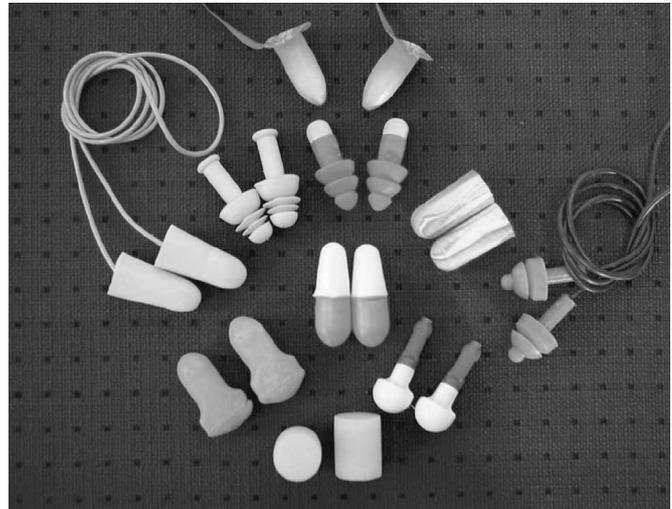


Bild 1. Auswahl diverser Gehörschutzstöpsel.

in verschiedenen Gehörschutzprodukten. Unter diesen waren auch Gehörschutzstöpsel, wie sie in vielen industriellen Bereichen in sehr großen Mengen verwendet werden, um einer Lärmschwerhörigkeit wirksam vorzubeugen (Bild 1). Die Zahl der in Deutschland betroffenen Arbeitnehmer wird auf drei bis fünf Millionen geschätzt. Von den Testern waren neben Metallen, wie Blei, Antimon und Arsen, auch als hochtoxisch geltende zinnorganische Verbindungen gefunden worden. Daneben hatte man die Konzentrationen der in den Kunststoffen enthaltenen Weichmacher aus der Stoffgruppe der Phthalate bestimmt.

Als Folge dieser Veröffentlichungen weigerten sich verunsicherte Beschäftigte in Lärmbereichen, Gehörschützer zu benutzen. Obwohl die untersuchten Produkte zum Teil seit mehreren Jahrzehnten vertrieben werden, wurde bis zum Zeitpunkt der Veröffentlichungen nicht über Probleme von Benutzern berichtet, die auf Schadstoffe in Gehörschützern zurückgeführt werden.

Der berufsgenossenschaftliche Fachausschuss „Persönliche Schutzausrüstungen“ (FA PSA) bildete mit Unterstützung des Berufsgenossenschaftlichen Instituts für Arbeitsschutz – BGIA eine Arbeitsgruppe aus Arbeitsschützern, Chemikern, Toxikologen und Gehörschutzherstellern, die

- bestehende Analysenverfahren für o. g. Stoffe weiterentwickeln und an die spezielle Problematik anpassen sollte, um sich mit diesen Verfahren einen Überblick über die Konzentrationen von Inhaltsstoffen in verschiedenen Gehörschützern zu verschaffen,
- international vorliegende toxikologische Daten zu Produkten des täglichen Bedarfs sammeln sollte, um über Analogieschlüsse auf akzeptable Höchstkonzentrationen für Inhaltsstoffe in Gehörschützern schließen zu können,

Tabelle 1. Konventionsverfahren zur Bestimmung des Gesamtmetallgehalts.

Verfahrensschritt		Parameter
Probenvorbehandlung	Homogenisieren/Zerkleinern	Partikelgröße < 10 mm ³
	Einwiegen	0,25 g ± 0,05 g
Extraktion/Aufschluss	Aufschlussmittel	7 ml Salpetersäure w(HNO ₃) = 65 %
	Mikrowellenunterstützter Druckaufschluss	20 min bei ca. 70 bar bzw. korrespondierender Temperatur
	Primärverdünnung nach Aufschluss	auf ca. 25 ml
Aufarbeitung	Abtrennung der Rückstände	Zentrifugation oder Filtration
	Verdünnung	matrix- und/oder konzentrationsabhängig
	Zugabe von internem/n Standard/s	
Analytische Bestimmung	ICP-MS oder ICP-OES mit AAS-GRT	
	Analyte	As, Pb, Sb, Sn
	Quantifizierung	über wässrige Multielement-Standardlösungen unter Bezug auf interne/n Standard/s und Berücksichtigung der notwendigen Interferenz-Korrekturen
	Bestimmungsgrenzen	As
Pb		25 mg/kg
Sb		25 mg/kg
Sn		50 mg/kg

Tabelle 2. Konventionsverfahren zur Bestimmung des Gehalts an zinnorganischen Verbindungen (Summenwert).

Verfahrensschritt		Parameter
Probenvorbehandlung	Homogenisieren/Zerkleinern	Partikelgröße < 10 mm ³
	Einwiegen	1,5 g ± 0,30 g
Extraktion/Aufschluss	Extraktionsmittel	15 ml Methanol/Essigsäure w(CH ₃ COOH) ≈ 0,1 %, pH ≈ 4,5
	Zugabe von internem/n Standard/s	
	a) mikrowellenunterstützte Druckextraktion	Näherungswerte: 10 min bei ca. 1,5 bar (bzw. korrespondierender Temperatur)
	alternativ: b) Soxhlet-Extraktion	
Aufarbeitung	Abtrennung der Rückstände	Zentrifugation oder Filtration
	Verdünnung	matrix- und/oder konzentrationsabhängig
Analytische Bestimmung	FI-ICP-MS oder FI-ICP-OES (FI: Fließ-Injektion)	
	Analyt	Sn
	Quantifizierung	mit ölgelöstem/n Zinn-Standard/s und Bezug auf interne/n Standard/s
	Bestimmungsgrenze	0,25 mg/kg (als Zinn, Summe)

● unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse Prüfgrundlagen für die Vergabe eines BG-PRÜFZERT-Zeichens für „schadstoffarme“ Gehörschützer aufstellen sollte.

Nach Abschluss dieser Arbeiten werden in diesem Beitrag die Basis der entwickelten Prüfkriterien und die vorgeschlagenen Grenzwerte zusammenfassend dargestellt und erläutert.

2 Analysenverfahren

Als die Zeitschrift „ÖKO-TEST“ die ersten Untersuchungsergebnisse veröffentlichte, waren spezielle Analysenverfahren für die Gehaltsbestimmung der genannten Gefahrstoffe in der Matrix Gehörschützer nicht explizit beschrieben. Bis dahin wurden beispielsweise Organozinnverbindungen überwiegend in Umweltmedien wie Wasser, Abwasser, Bodenproben, Sedimenten, Meerestieren und Deponiegasen detektiert [2 bis 4]. Aufgrund der angestoßenen Diskussionen begann man sich jedoch nun auch an anderer Stelle mit Bedarfsgegenständen wie Gehörschützern zu beschäftigen [5]. Einige Labors hatten in der Vergangenheit bereits Analysen für Hersteller durchgeführt, indem sie bestehende Verfahren für die Anwendung auf Gehörschützer adaptierten und als „Hausmethoden“ weiterentwickelten.

Im Rahmen der Ableitung von Prüfkriterien für den FA PSA etablierte sich zwischen verschiedenen Labors und dem BGIA ein permanenter Erfahrungsaustausch zur weiteren Verbesserung und Vereinheitlichung der Methoden, um entsprechende Konventionsverfahren zu erarbeiten [6 bis 9]. Zur Validitätsprüfung der im Rahmen der Prüfgrundlagen anzuwendenden Analysenverfahren wurde vom BGIA ein Ringversuch organisiert und durchgeführt. Hierzu wurden von zwei Produzenten insgesamt sechs Proben zur Verfügung gestellt: Es handelte sich dabei um Material zu vier Gehörschutzstöpseln und zwei Folien für die Dichtungskissen von Kapselgehörschützern, das jeweils aus einer Herstellungsladung stammte.

Beteiligt waren im Auftrag der Produzenten und des BGIA drei Analysenlabors, die teilweise unter-

Tabelle 3. Konventionsverfahren zur Bestimmung des Gehalts an zinnorganischen Verbindungen (Einzelstoffe).

Verfahrensschritt		Parameter
Probenvorbehandlung	Homogenisieren/Zerkleinern	Partikelgröße < 10 mm ³
	Einwiegen	1,5 g ± 0,30 g
Extraktion/Aufschluss	Extraktionsmittel	15 ml Methanol/Essigsäure w(CH ₃ COOH) ≈ 0,1 %, pH ≈ 4,5
	Zugabe von internem/n Standard/s	geeignete Organozinn-Verbindungen
	a) Mikrowellenunterstützte Druckextraktion	Näherungswerte: 10 min bei 1,5 bar (bzw. korrespondierender Temperatur)
	alternativ: b) Soxhlet-Extraktion	
Aufarbeitung	Derivatisierung	mit Natriumtetraethylborat bei pH ≈ 4,5
	Abtrennung der Rückstände	Zentrifugation oder Filtration
	Reinigungsschritte	Säulen- und/oder Flüssig-flüssig-Extraktionen
Analytische Bestimmung	GC: gekoppelt mit zinn- oder massenspezifischem Detektor	
	Identifizierung	Retentionszeiten; bei Überlagerungen auch Massenspektren
	Analyte	Monobutylzinn-Kation, Dibutylzinn-Kation, Tributylzinn-Kation, Tetrabutylzinn, Dioctylzinn-Kation
	Quantifizierung	über interne/n Standard/s unter Berücksichtigung der Wiederfindung(en)
	Bestimmungsgrenze	0,05 mg/kg (als Analyt)

schiedliche Analysenverfahren und -methoden einsetzen. Die Ergebnisse zeigten, mit Ausnahme einiger Werte bei den Phthalaten, eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Diskrepanzen bei den Phthalaten konnten bei einem Treffen der Analytiker der teilnehmenden Labors erklärt und ein Lösungsweg vorgeschlagen werden (siehe unten).

Aufgrund dieses positiven Ergebnisses des Ringversuchs hat das BGIA Konventionen für Analysenverfahren vorgeschlagen und mit den beteiligten Labors sowie dem FA PSA diskutiert und abgestimmt. Die Konventionsverfahren sind in den **Tabellen 1 bis 4** zusammengefasst. Um die Kosten für die Vergabe eines Prüfzeichens auf ein vertretbares Maß zu beschränken, wurde eine große Variationsbreite der Verfahren zugelassen, so dass diese von möglichst vielen Labors mit gängigen Analysetechniken angewendet werden können. Entscheidend ist, dass die angegebenen Bestimmungsgrenzen mindestens erreicht werden müssen. In Einzelfällen sind auch niedrigere Bestimmungsgrenzen möglich, was jedoch wegen der damit verbundenen unverhältnismäßigen Erhöhung des zeitlichen und apparativen Aufwands im Rahmen eines Prüfverfahrens nicht sinnvoll erscheint.

Zur Tabelle 4 ist anzumerken, dass einige Kunststoffe, die zur Herstellung von Gehörschützern benutzt werden, „polymere Phthalate“ enthalten, die vermutlich mit isomeren

„Restmonomeren“ (Retentionszeiten im Bereich der Octyl- bis Nonylderivate, Base Peak $m/z = 149$) verunreinigt sind. Diese erscheinen als „Signalberge“ im Gaschromatogramm und lassen keine gesicherte Auswertung der Octyl- und Nonyl-Phthalate zu.

In diesen Fällen wird empfohlen, folgendermaßen vorzugehen: Im Retentionsbereich der Octyl- und Nonyl-Phthalate werden alle Signale mit der „Phthalatmasse“ $m/z = 149$ integriert und gegen Di(2-ethylhexyl)phthalat kalibriert. Ein Vergleich der so ermittelten Ergebnisse zweier Laboratorien ergab eine akzeptable Übereinstimmung (**Tabelle 5**).

Bei Analysen von Gehörschützern wurden noch weitere Phthalate oder mit ihnen verwandte Stoffe (Base Peak $m/z = 149$) in anderen Retentionszeitbereichen nachgewiesen, die auch aufgrund fehlender Standards nicht eindeutig identifiziert werden konnten. Vorsorglich müssen diese „sonstigen Phthalate“, bei denen die Masse $m/z = 149$ im Massenbereich von 80 bis 400 den Base Peak darstellt, in die Summe der Phthalate einbezogen werden. Die Quantifizierung soll mit Di(2-ethylhexyl)phthalat erfolgen. Obere Grenze des zu berücksichtigenden Retentionszeitbereiches ist Di-isononylphthalat.

3 Toxikologische Überlegungen und Ableitung der Grenzwerte

Bei der Ableitung der Grenzwerte wurden verschiedene Gesichtspunkte berücksichtigt, hierzu zählt die „technische Machbarkeit“. So besteht die Notwendigkeit, Kunststoffen zur Erzielung der gewünschten Eigenschaften Additive zuzusetzen. Durch Minimierung oder Substitution ist in gewissem Umfang eine Reduzierung des Gehalts an gesundheitsschädigenden Stoffen möglich und anzustreben. Des Weiteren ist die Festlegung von Grenzwerten auch durch die analytischen Bestimmungsgrenzen limitiert, d. h. durch die untere Konzentration eines Stoffes, die sich mit akzeptabler Schwankungsbreite noch valide ermitteln lässt. Solche Bestimmungsgrenzen für Gefahrstoffe in Gehörschützern waren nach vergleichenden Untersuchungen in Laboratorien mit unterschiedlicher Geräteausstattung festgelegt worden (s. Abschn. 2). Wichtigstes Kriterium bei der Grenzwertfindung war jedoch die toxikologische Risikoabschätzung für die dermale Aufnahme der Gefahrstoffe im äußeren Gehörgang. Da sich diese Aufgabe als äußerst schwierig erwies, soll im Folgenden ausführlicher auf diesen Aspekt eingegangen werden.

Weil gesundheitsbasierte Grenzwerte für die Aufnahme der Substanzen über die Haut nicht verfügbar sind, konnte eine Risikoabschätzung nur durch einen Vergleich zu existierenden Grenzwerten für eine Schadstoffaufnahme über den Magen-Darm-Trakt oder die Atemwege erfolgen. Hierbei wurden – soweit vorhanden – Daten zu den Resorptionsraten

Tabelle 4. Konventionsverfahren zur Bestimmung des Gehalts an Phthalaten.

Verfahrensschritt		Parameter
Probenvorbehandlung	Homogenisieren/Zerkleinern	Partikelgröße < 10 mm ³
	Einwiegen	1,0 g ± 0,2 g
Extraktion/Aufschluss	Extraktionsmittel	10 ml n-Hexan
	Zugabe von internem/n Standard/s	z. B. Triphenylmethan (Wiederfindungsstandard)
	a) Ultraschall-Extraktion	30 min bei ca. 80 °C
	alternativ: b) Soxhlet-Extraktion mit identischem Verhältnis Probe/ Extraktionsmittel	
Aufarbeitung	Abtrennung fester Probenbestandteile	Zentrifugation oder Filtration
	Verdünnung	matrix- und/oder konzentrationsabhängig mit n-Hexan
	Trocknen der organischen Phase	Natriumsulfat
Analytische Bestimmung	GC-MS	
	GC-Parameter	Injektor: split/splitless Injektionsvolumen: 2 µl Säule: z. B. HP-5 MS, 30 m Länge 0,25 mm ID 0,25 µm Film- dicke
	MS-Parameter	Scan-Modus (m/z = z. B. 80 bis 400)
	Identifizierung	Retentionszeiten und Massenspektren
	Analyte	– Dimethylphthalat CAS 131-11-3 – Diethylphthalat CAS 84-66-2 – Di-n-butylphthalat CAS 84-74-2 – Di-isobutylphthalat CAS 84-69-5 – Benzylbutylphthalat CAS 85-68-7 – Di(2-ethylhexyl)phthalat CAS 117-81-7 – Di-n-octylphthalat CAS 117-84-0 – Di-isononylphthalat CAS 28533-12-0/ 68515-48-0 – andere Phthalate (mit Base Peak m/z = 149 im Massenbereich 80 bis 400 und Retentionszeitbereich bis zum Di-isononylphthalat)
Quantifizierung		über externe/n oder interne/n Standard/s unter Berücksichtigung der Wiederfindung, (Phthalate m/z = 149) Kalibrierung der anderen (nicht identifizierten) Phthalate mit Di(2-ethylhexyl)-phthalat (m/z = 149)
	Bestimmungsgrenze	50 mg/kg je Analyt

bei verschiedenen Aufnahmepfaden und angenommenen Migrationsraten (Freisetzungsraten) aus vergleichbaren Bedarfsgegenständen berücksichtigt, da nur die Menge an Inhaltsstoffen toxikologisch relevant ist, die aus der Kunststoffmatrix der Gehörschützer an die Oberfläche gelangen und mit der Haut in Kontakt kommen kann. Bei Fragen des vorsorglichen Verbraucherschutzes werden Risikoabschätzungen auf der Basis von so genannten TDI-Werten (Tolerable Daily Intake = duldbare tägliche Aufnahme) vorgenommen. Die von nationalen und internationalen Organisationen, wie u. a. der Weltgesundheitsorganisation (WHO), aufgestellten TDI-Werte sind Schätzwerte der täglichen Aufnahmemenge einer Substanz (i. d. R. Lebensmittelkontaminanten), die für den Menschen nach derzeitigem Kenntnisstand auch bei lebenslanger Aufnahme kein nennenswertes Gesundheitsrisiko bergen. TDI-Werte werden mithilfe von Sicherheitsfaktoren abgeleitet, die auch einen Schutz empfindlicher Bevölkerungsgruppen wie Kinder und alte Menschen gewährleisten sollen.

3.1 Zinnorganische Verbindungen

Verschiedene Mono- und Dialkylzinn-Verbindungen werden als Stabilisatoren in Polyvinylchlorid (PVC) und als Katalysatoren bzw. Beschleuniger in bestimmten Polymeren eingesetzt. Tributylzinn-Verbindungen werden für diesen Zweck nicht verwendet, sind jedoch als Verunreinigung in Dibutylzinn-Verbindungen bis zu 1 % enthalten [10]. Triorganozinn-Verbindungen werden (bzw. wurden, da sie mittlerweile in Deutschland und auf EU-Ebene Beschränkungsbestimmungen unterliegen) als biozid wirkende Komponenten in verschiedenen Produktparten wie Holzschutz- und Desinfektionsmittel, Antifoulinganstriche für Schiffsrümpfe sowie Pflanzenschutzmittel eingesetzt [11]. Für Triphenylzinn-Verbindungen bestand nach Angaben in [11; 12] die letzte offiziell bekannte Anwendung in Deutschland bis vor wenigen Jahren im Einsatz als Fungizid im Kartoffelanbau. Die toxikologisch bisher am besten untersuchte zinnorganische Verbindung ist Bis(tributylzinn)oxid. Als sensitivster Parameter der Toxizität dieser Verbindung bei der Ratte gilt die Immuntoxizität, für die ein NOAEL (No Observed Adverse Effect Level = höchste Konzentration, bei der noch keine schädigende

Tabelle 5. Phthalatgehalte im Retentionsbereich von Octyl- und Nonylphthalaten: Laborvergleich.

	kalibriert gegen Octylphthalat	kalibriert gegen Nonylphthalat
	Probe 1	
Labor 1	75 000 mg/kg	93 000 mg/kg
Labor 2	83 000 mg/kg	89 000 mg/kg
	Probe 2	
Labor 1	77 000 mg/kg	96 000 mg/kg
Labor 2	82 000 mg/kg	86 000 mg/kg

Wirkung auftritt) von 25 µg/kg Körpergewicht (KG) und Tag abgeleitet wurde. Bei Anwendung eines Sicherheitsfaktors von 100 ergibt sich ein TDI von 0,25 µg/kg KG und Tag [10; 13].

Der wissenschaftliche Ausschuss für Toxizität, Ökotoxizität und Umwelt der Europäischen Union (CSTEE; EU Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment) hat die Übernahme des TDI-Wertes als Gruppen-TDI für Tributylzinn-, Dibutylzinn-, Di-n-octylzinn- und Triphenylzinn-Verbindungen vorgeschlagen, da bisherige Untersuchungen auf ein ähnliches immunotoxisches Wirkungsprofil bei vergleichbarer Wirkungsstärke hinweisen und eine additive immunotoxische Wirkung der Verbindungen angenommen wird [14]. In Übereinstimmung damit hat die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA, European Food Safety Authority) im Jahr 2004 einen Gruppen-TDI für die genannten Verbindungen in Höhe von 0,25 µg/kg KG und Tag festgelegt. Bezogen auf das Molekulargewicht von Bis(tributylzinn)oxid entspricht dieser Wert 0,1 µg Zinn/kg KG und Tag oder 0,27 µg Tributylzinnchlorid/kg KG und Tag. In Langzeit-Tierversuchen durch einzelne zinnorganische Verbindungen induzierte Tumorarten, wie Tumore der endokrinen Organe, wurden vom wissenschaftlichen Ausschuss der EU-Behörde mit hormonellen und/oder immunotoxischen Wirkungen der Verbindungen assoziiert und ihnen eine unsichere biologische Relevanz beigemessen [15].

Für Bis(tributylzinn)oxid und Triphenylzinn-Verbindungen wurden dermale Resorptionsquoten von 10 bis 15 % bzw. von bis zu 55 % und für den oralen Aufnahmepfad von 25 bis 50 % bzw. von 40 % (Durchschnittswert) beschrieben [16]. Bei Risikoabschätzungen des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) bzw. des ehemaligen Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV) wurde als Migrationsrate für zinnorganische Verbindungen aus Bedarfsgegenständen mit Hautkontakt ein Wert von 1 % pro Trage-/Verwendungsereignis angenommen [10; 17].

Eine Modellrechnung unter Berücksichtigung dieser Migrationsrate ergäbe noch eine deutliche Unterschreitung des relevanten TDI-Wertes selbst für den unwahrscheinlichen Fall, dass eine Konzentration von 50 mg Zinn/kg Kunststoff ausschließlich auf die toxikologisch relevantesten Vertreter der zinnorganischen Verbindungen zurückgehen und der gesamte Anteil der migrierten Substanzen durch die Haut in den Körper gelangen würde, bei üblichen Gebrauchsmengen eines 60 kg schweren Beschäftigten (Annahme: zwei Paar Gehörschutzstöpsel pro Schicht, Gesamtgewicht: 2 g) mit einer Aufnahme von 0,017 µg Sn/kg KG pro Schicht.

3.2 Phthalate

Einige Vertreter der als Kunststoffweichmacher eingesetzten Phthalate weisen eine fortpflanzungsgefährdende (reproduktionstoxische) Wirkung auf, wobei generell jene mit stärker verzweigten Alkylketten mittlerer Länge (drei bis acht C-Atome) als besonders wirksam angesehen werden. Mehrere Phthalate, u. a. Di(2-ethylhexyl)phthalat, Di-n-butylphthalat und Benzylbutylphthalat, sind nach Anhang I der Richtlinie 67/548/EWG als fortpflanzungsgefährdend in die Kategorien R_E2, R_F2 bzw. R_E2, R_F3 eingestuft. Aufgrund dieser Einstufung dürfen diese Verbindungen nach der Richtlinie 76/769/EWG in Stoffen und Zubereitungen, die in den Verkehr gebracht werden und zum Verkauf an die breite Öffentlichkeit bestimmt sind, in Einzelkonzentrationen von 0,5 Gewichts-% oder höher nicht verwendet werden. Der zur Erlangung des Prüfzeichens für die Summe der Phthalate festgelegte Grenzwert sollte sich an dieser Richtlinie orientieren, da verbindliche Grenzwerte für die im Sinne des § 5 des Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetzes (LMBG) als Bedarfsgegenstände bzw. im gewerblichen Bereich als Persönliche Schutzausrüstung (PSA) eingestuften Gehörschutzstöpsel nicht vorhanden sind.

Unter den bisher bewerteten Phthalaten weist Di(2-ethylhexyl)phthalat die stärkste reproduktionstoxische Wirkung auf. Duldbare Aufnahmemengen für den Menschen wurden von mehreren europäischen und amerikanischen Institutionen aufgestellt. Aus Ableitungen des European Chemicals Bureau (ECB), die sich auf die aktuellen toxikologischen Daten stützen, gehen täglich tolerierbare Aufnahmemengen für Di(2-ethylhexyl)phthalat von 20 µg/kg KG (Säuglinge 0 bis 3 Monate, Frauen im gebärfähigen Alter), 25 µg/kg KG (Säuglinge > 3 bis 12 Monate) und 48 µg/kg KG (restliche Allgemeinbevölkerung) hervor [18]. Der Wissenschaftliche Lebensmittelausschuss der Europäischen Kommission hat für die bisher abschließend bewerteten Phthalate, darunter Di(2-ethylhexyl)phthalat, als niedrigsten TDI-Wert 50 µg/kg KG und Tag festgelegt [19].

Phthalate sind nicht kovalent an die Kunststoffmatrix gebunden, so dass sie verhältnismäßig leicht ausgasen bzw. in Kontakt mit Flüssigkeiten oder Fetten herausgelöst werden können. Die dermalen Resorptionsraten der Phthalate nehmen mit steigender Länge und Verzweigung der Alkylketten ab. Nach einmaliger dermalen Verabreichung einer ethanolschen Lösung von ¹⁴C-markiertem Di-n-butylphthalat (43,7 mg/kg KG) auf den rasierten Rücken von Ratten war nach sieben Tagen ca. 72 % der aufgetragenen Menge ausgeschieden. In-vitro-Studien mit unverdünntem Di-n-butylphthalat zeigten jedoch im Vergleich zu Rattenhaut (93,55 µg cm⁻²·h⁻¹) eine deutlich niedrigere Penetrationsrate durch die menschliche Haut (2,40 µg cm⁻²·h⁻¹) [20]. Im Falle des ¹⁴C-Di-iso-nonylphthalats wurden bei Ratten nach einmaligen oralen Dosen von 50 bis 500 mg/kg KG Resorptionsquoten von mindestens 49 % gemessen, während dermal verabreichte Dosen innerhalb von sieben Tagen anteilmäßig nur zu 2 bis 4 % resorbiert wurden [21]. ¹⁴C-markiertes Di(2-ethylhexyl)phthalat (2,9 mg/kg KG) wurde bei Ratten nach oraler Verabreichung mindestens zu 50 % resorbiert, nach einmaligem dermalen Auftrag von 61,5 mg/kg KG auf den rasierten Rücken von Ratten war nach sieben Tagen jedoch nur ungefähr 5 % der verabreichten Menge ausgeschieden [22]. Für ¹⁴C-Di(2-ethylhexyl)phthalat aus einem PVC-Film mit einem Gehalt von 40,4 % wurde in zwei getrennten In-vivo-Experimenten durch die rasierte Rücken-

haut von Ratten eine mittlere Hautpenetrationsrate von $0,24 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ berechnet. Der Anteil des Di(2-ethylhexyl)phthalats, der bei diesen Untersuchungen aus dem PVC-Film während einer 24-stündigen Kontaktzeit mit der Haut entwich, war sehr gering (0,064 % bzw. 0,126 %) [22 bis 24]. Legte man für eine Risikoabschätzung die beschriebenen Hautpenetrationsraten von $0,24 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ für Di(2-ethylhexyl)phthalat bzw. $2,40 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ für Di-n-butylphthalat zugrunde, können bei der Annahme einer Kontaktfläche der Gehörschutzstöpsel mit der Haut des äußeren Gehörgangs von 10 cm^2 [25] und einer Kontaktzeit von acht Stunden pro Schicht systemisch verfügbare Mengen von 19,2 bzw. 192 μg Phthalaten (entsprechend 0,32 bzw. 3,2 $\mu\text{g}/\text{kg KG}$ bei einem 60 kg schweren Beschäftigten) und damit nur eine bruchteilhafte Ausschöpfung der relevanten TDI berechnet werden.

In Übereinstimmung mit den analytischen Möglichkeiten erscheint eine Gesamtphtalat-Konzentration von 7,5 g/kg bzw. ein maximaler Di(2-ethylhexyl)phthalat-Gehalt von 0,5 g/kg in Gehörschützern aus toxikologischer Sicht vertretbar: Selbst wenn man eine unrealistisch hohe 100%ige Migration auf die Gehörgangshaut unterstellt sowie 2 g Gehörschutzstöpselverbrauch pro Schicht und eine im Vergleich zur oralen Aufnahme zehnfach geringere dermale Resorption annimmt, ergäben sich bei einem 60 kg schweren Beschäftigten für Di(2-ethylhexyl)phthalat mit 1,7 $\mu\text{g}/\text{kg KG}$ und Tag und für die Summe der Phthalate mit 25 $\mu\text{g}/\text{kg KG}$ und Tag keine TDI-Überschreitungen.

Legte man die in Deutschland geltenden Maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK) für Phthalate (im Bereich 3 bis 10 mg/m^3) und ein durchschnittliches Atemluftvolumen von 8 m^3 pro Schicht zugrunde, resultierten im Vergleich zu TDI-basierten Risikoabschätzungen noch um mindestens eine Größenordnung höhere zulässige Expositionsmengen.

Da sich inzwischen brauchbare technische Alternativen abzeichnen, sollte aber darauf hingewirkt werden, den Gehalt an Phthalsäureestern in Gehörschutzstöpseln weiter zu reduzieren. Deshalb wird vorgeschlagen, den in obigen Modellrechnungen verwendeten Grenzwert nach einer Übergangsfrist, die den Herstellern die Möglichkeit bietet, innovative technische Entwicklungen zur Anwendungsreife zu bringen, abzusenken.

3.3 Metall(oid)e

Antimontrioxid, das den Gehörschutzkunststoffen als Flammschutzmittel zugesetzt wird, kann als Verunreinigung die für den Menschen nachgewiesenermaßen krebserzeugende Verbindung Arsentrioxid (Kategorie K1) enthalten. Ein Schwellenwert bezüglich der krebserzeugenden Wirkung dieser Verbindung kann nicht angegeben werden. Antimontrioxid selbst ist nach Anhang I der Richtlinie 67/548/EWG in die Verdachtskategorie K3 der krebserzeugenden Stoffe eingestuft. Die Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) betrachtet Antimon und seine anorganischen Verbindungen als nachgewiesene Tierkanzerogene sowie Blei und seine anorganischen Verbindungen als krebverdächtig.

Als Grenzwerte für die zulässigen Metallgehalte (Blei, Arsen, Antimon) werden deshalb aus Vorsorgegründen die analytischen Bestimmungsgrenzen (25 mg/kg) vorgeschlagen.

4 Grenzwerte

Unter Berücksichtigung der in den beiden vorangegangenen Abschnitten dargelegten Erkenntnisse und Erwägungen wurden in Abstimmung mit dem FA PSA zum Erwerb eines Gehörschützer-Prüfzeichens mit der Bezeichnung „schadstoffarm“ (Bild 2) folgende Grenzwerte aufgestellt:

4.1 Metalle

- Arsen: $\leq 25 \text{ mg}/\text{kg}$
- Blei: $\leq 25 \text{ mg}/\text{kg}$
- Antimon: $\leq 25 \text{ mg}/\text{kg}$

Bei der analytischen Bestimmung der Metalle (Gesamtgehalt) sollte auch eine Bestimmung von Zinn durchgeführt werden. Nur wenn der Zinngehalt $> 50 \text{ mg}/\text{kg}$ beträgt, ist eine Analyse auf zinnorganische Verbindungen notwendig.

4.2 Zinnorganische Verbindungen

Summe $\leq 50 \text{ mg}/\text{kg}$ (als Zinn berechnet) aus:

- Monobutyl-,
- Dibutyl-,
- Tributyl-,
- Tetrabutyl-,
- Dioctyl-Zinnverbindungen

Unter ökonomischen Gesichtspunkten empfiehlt sich eine gestufte Vorgehensweise: Die Einhaltung des Grenzwertes kann zunächst durch eine einfache Gesamtzinn-Analyse überprüft werden (Tabelle 1). Ergibt sich dabei eine Überschreitung, muss in einem weiteren Schritt eine Summenbestimmung aller zinnorganischen Verbindungen durchgeführt werden. Wird auch hierbei eine Überschreitung von 50 $\text{mg Zinn}/\text{kg}$ festgestellt, ist zur Überprüfung der Einhaltung des Grenzwertes die Analyse der genannten Einzelstoffe notwendig.

4.3 Phthalate

Di(2-ethylhexyl)phthalat $\leq 500 \text{ mg}/\text{kg}$,
Summe $\leq 5000 \text{ mg}/\text{kg}$ aus:

- Dimethylphthalat,
- Diethylphthalat,
- Di-n-butylphthalat,
- Di-isobutylphthalat,
- Benzylbutylphthalat,
- Di(2-ethylhexyl)phthalat,
- Di-n-octylphthalat,
- Di-isononylphthalat,
- andere Phthalate (Definition siehe Abschn. 2).

Für die Summe der Phthalate gilt bis zum 30. Juni 2008 übergangsweise ein Grenzwert von $\leq 7500 \text{ mg}/\text{kg}$.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Mit einer Veröffentlichung über Schadstoffgehalte in Gehörschützern in einer Verbraucherzeitschrift im Jahr 2002 wurde die Öffentlichkeit für dieses Thema sensibilisiert. Dies hatte auch Auswirkungen auf den Arbeitsschutz, da in der Folge die Akzeptanz für den Einsatz von adäquatem Gehör-

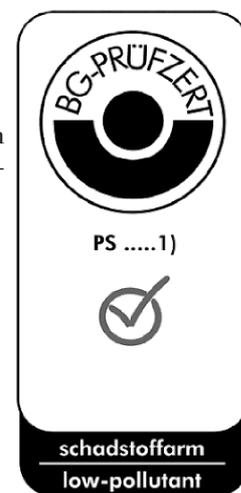


Bild 2. Prüfzeichen für „schadstoffarme“ Gehörschützer.

schutz in Lärmbereichen sank. Der berufsgenossenschaftliche FA PSA sah daher dringenden Bedarf, eine geeignete Prüfgrundlage und ein BG-PRÜFZERT-Zeichen mit dem Zusatz „schadstoffarm“ zu schaffen und es denjenigen Herstellern anzubieten, deren Produkte nachweislich die Prüfkriterien erfüllen. Mittlerweile wurden die ersten Prüfzeichen für mehrere schadstoffarme Gehörschutzprodukte vergeben. Die festgelegten Grenzwerte und die damit verknüpften Konventionen über anzuwendende Analyseverfahren entsprechen dem derzeitigen Stand der Kenntnisse und der Technik. Der FA PSA wird die weiteren Entwicklungen kritisch verfolgen und begleiten. Sollten zukünftig

- neue toxikologische Erkenntnisse über die unter den Prüfkriterien berücksichtigten Gefahrstoffe bekannt werden,
 - verbindliche Grenzwerte zu diesen Stoffen in Gehörschützern oder anderen Bedarfsgegenständen aufgestellt werden,
 - eine Berücksichtigung weiterer Gefahrstoffe für die Prüfung angezeigt sein oder
 - eine Veränderung/Verbesserung der anzuwendenden Analyseverfahren sinnvoll erscheinen,
- müsste über eine Modifikation der oben beschriebenen Prüfkriterien entschieden werden.

Literatur

- [1] Ohrstöpsel: Das gibt Krach. ÖKO-TEST März 2002. Das gibt schon wieder Krach. ÖKO-TEST Juli 2002.
- [2] DIN 19744 (Entwurf): Verfahren zur Bestimmung von Organozinnverbindungen in Feststoffen (Böden, Sedimente, Abfälle). 8/2003. Berlin: Beuth 2003.
- [3] Kalbfus, W. et al.: Analytik von Oberflächenwasser, Sediment und Mollusken. Teilprojekt im F + E-Bericht FKZ 102 40 303/2. Hrsg.: Umweltbundesamt 1996.
- [4] LMB L 10.00-9: Untersuchung von Lebensmitteln – Gaschromatographische Bestimmung von Organozinn-Verbindungen in Fischen und Muscheln (12/2002). Berlin: Beuth 2002.
- [5] Pors, J.; Fuhlendorff, R.: Mapping of chemical substances in earplugs. In: Survey of chemical substances in consumer products No. 28.2003. Hrsg.: Danish Environmental Protection Agency, Kopenhagen 2003. www.mst.dk/chemi/01082100.htm
- [6] Cornelis, R.; Caruso, J.; Crews, H.; Heumann, K. G. (Ed.): Handbook of elemental speciation. Chichester: John Wiley & Sons 2003.
- [7] Bock, R.: A handbook of decomposition methods in analytical chemistry. Glasgow: International Textbook Company 1979.
- [8] Lobinski, R.; Marczenko, Z.: Spectrochemical trace analysis for metals and metalloids. Amsterdam: Elsevier Science 1997.
- [9] Ruzicka, J.; Hansen, H. E.: Flow injection analysis. New York: J. Wiley & Sons 1981.
- [10] Tributylzinn (TBT) und andere zinnorganische Verbindungen in Lebensmitteln und verbrauchernahen Produkten. Hrsg.: Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV), Berlin 2000.
- [11] Fachöffentliche Anhörung vom 14. März 2000 zu Produktion und Verwendung zinnorganischer Verbindungen in Deutschland. Bericht des Umweltbundesamtes und des Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin. Berlin, Juni 2000. www.umweltbundesamt.org/fpdf-k/1876.pdf
- [12] BBA nimmt zinnorganisches Pflanzenschutzmittel vom Markt. Presseinformation der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft. Braunschweig, 10. August 2001. www.bba.de/mitteil/presse/01081001.htm
- [13] Tributyltin oxide. Concise International Chemical Assessment Document 14. Hrsg.: World Health Organization (WHO), Genf 1999.
- [14] European Commission, Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE). Opinion on revised assessment of the risks to health and the environment associated with the use of organostannic compounds (excluding use in antifouling paints), Report version: Final Report (Draft) December 2003. Adopted by the CSTEE during the 43rd plenary meeting of 28 May 2004. http://europa.eu.int/comm/health/ph_risk/committees/sct/documents/out231_en.pdf
- [15] European Food Safety Authority (EFSA): Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the Commission to assess the health risks to consumers associated with organotins in foodstuffs. (Question N° EFSA-Q-2003-110). The EFSA Journal (2004) 102, S. 1-119. www.efsa.eu.int/science/contam/contam_opinions/658/contam_opinion10_ej102_organotins_v2_en1.pdf
- [16] Janssen, P. J. C. M.; van Veen, M. P.; Speijers, G. J. A.: Health risk assessment for organotins in textiles. RIVM Report 613350002. Hrsg.: National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, Niederlande, 2000.
- [17] Gesundheitsschädliche Stoffe in Scoubidou-Bändern. Aktualisierte Stellungnahme des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) vom 13. September 2004.
- [18] Bekanntmachung des Umweltbundesamtes. Stoffmonographie. Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) – Referenzwerte für 5oxo-MEHP und 5OH-MEHP im Urin. Stellungnahme der Kommission Human-Biomonitoring des Umweltbundesamtes. Bundesgesundheitsbl. Gesundheitsforsch. Gesundheitsschutz 48 (2005) Nr. 6, S. 706-722.
- [19] European Commission, Food science and techniques, Reports of the Scientific Committee for Food (42nd Series). Compilation of the evaluations of the scientific committee for food on certain monomers and additives used in the manufacture of plastics materials intended to come into contact with foodstuffs until 21 march 1997. European Communities, 1999. http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/reports/scf_reports_42.pdf
- [20] Dibutyl phthalate. Summary Risk Assessment Report. Hrsg.: European Commission, Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Protection, European Chemicals Bureau, Ispra, Italien 2004.
- [21] NTP (National Toxicology Programm). NTP-CERHR Expert Panel Report on Diisononyl phthalate, NTP-CERHR-DINP-00. U.S. Department of Health and Human Services, NTP Center for the evaluation of risks to human reproduction (CERHR). Research Triangle Park, NC, USA, 2000. <http://cerhr.niehs.nih.gov/news/phthalates/DINP-final-inprog.PDF>
- [22] Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP). In: Greim, H. (Hrsg.): Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe. Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten. 35. Lfg. 2002. Weinheim: Wiley-VCH 1972 ff. – Losebl.-Ausg.
- [23] Müller, A. K.; Nielsen, E.; Ladefoged, O.: Human exposure to selected phthalates in Denmark. Institute of Food Safety and Nutrition. Hrsg.: The Danish Veterinary and Food Administration, Soborg, Dänemark, 2003. www.foedevarestyrelsen.dk/FDir/Publications/2003015/Rapport.pdf
- [24] Deisinger, P. J.; Perry, L. G.; Guest, D.: In vivo percutaneous absorption of [14C]DEHP from [14C]DEHP-plasticized polyvinyl chloride film in male Fischer 344 rats. Food Chem. Toxicol. 36 (1998), S. 521-527.
- [25] Diisooctylphthalat in Ohrstöpseln, Stellungnahme des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) vom 18. September 2003.