

Schutzhandschuhe für den Umgang mit Pflanzenschutzmitteln - Permeationsprüfmethoden im Vergleich -

TORSTEN HINZ, THOMAS PFÜLLER und UTA BERNSTEIN

Institut für Biosystemtechnik
und
STFI Chemnitz

1 Einleitung

Pflanzenschutzmittel sind Chemikalien im Sinne der Gefahrstoffverordnung [1]. Vor ihrem Einsatz sind durch eine Expositionsbewertung das bestehende Risiko zu ermitteln und notwendige Schutzmaßnahmen festzulegen. Für den Gültigkeitsbereich des deutschen Pflanzenschutzgesetzes geschieht dies nach der BBA-Richtlinie 3-3 [2].

Für den Endverbraucher stehen mit den „R-Sätzen“ Hinweise für das Risiko und den „S-Sätzen“ Hinweise für die erforderlichen Schutzmaßnahmen zur Verfügung.

Tabelle 1 gibt einen Hinweis auf die relevanten dermalen „R-Sätze“ und die Anzahl von Pflanzenschutzmitteln, die damit gekennzeichnet sind. Der Gesamtanteil gekennzeichnete Pflanzenschutzmittel liegt bei ca. 50 % aller zugelassenen Mittel (977 für das Jahr 1997) [3].

Beim Pflanzenschutz resultiert die größte Belastung aus der dermalen Exposition und hier besonders durch die Aufnahme über die Hände. Dementsprechend wichtig ist der Gebrauch von Schutzhandschuhen. Für 267 Mittel trifft der Sicherheitshinweis „SS 110“ (spezifischer Hinweis nach BBA, statt „S 37“ aus der Gefahrstoffverordnung) zu. Dieser fordert das Tragen von Schutzhandschuhen für Arbeiten mit dem unverdünnten Pflanzenschutzmittel. Bei 154 Mitteln sind geeignete Schutzhandschuhe sogar bei der Anwendung der verdünnten „Spritzbrühe“ notwendig.

Nach den Direktiven der EU müssen Arbeitsschutzkomponenten zertifiziert, d. h. geprüft sein. Für die Prüfung von Schutzhandschuhen steht allgemein die EN 374 1-3 [4] zur Verfügung.

In Blatt 3 dieser Norm ist das Prüfverfahren für die Ermittlung der Permeationsbeständigkeit beschrieben. Es gilt für Chemikalien allgemein. Speziell für Pflanzenschutzmittel existiert nur in Deutschland die Methode nach BBA 3-3/2 [5].

Im folgenden werden die beiden Methoden dargestellt, an Hand von Messungen verglichen und diskutiert mit dem Ziel, festzustellen, ob die Ergebnisse zu einer gleichwertigen Einstufung von Handschuhen führen, und speziell ob mit der EN 374 die Belange des Pflanzenschutzes abgedeckt werden, ohne daß für den Anwender ein geringerer Schutz besteht.

2 Die Prüfmethoden

Die Güte von Materialien zum dermalen Schutz ist von der Barrierewirkung, d. h. der Dichtheit gegenüber der Durchdringung von Chemikalien, abhängig. Hierbei sind die Penetration - Durchgang durch Öffnungen im Material - und die Permeation zu unterscheiden. Bei der Permeation läuft der Vorgang auf molekularer Ebene ab. Es handelt sich um diffusiven Transport, und dieser ist von der molekularen Struktur der penetrierenden Chemikalie abhängig. Bei

Tabelle 1: Anzahl der Pflanzenschutzmittel mit dermalem Gefahrenhinweis

	Bezeichnung der besonderen Gefahren	Anzahl
R21	gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut	12
R24	giftig bei Berührung mit der Haut	2
R27	sehr giftig bei Berührung mit der Haut	0
R34	verursacht Verätzungen	4
R35	verursacht schwere Verätzungen	0
R38	reizt die Haut	72
R43	Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich	127

den zugrunde liegenden Tests handelt es sich ausschließlich um die Bestimmung der Permeation. Das Meßprinzip für die Prüfung von Handschuhmaterialien ist für beide Methoden sehr ähnlich.

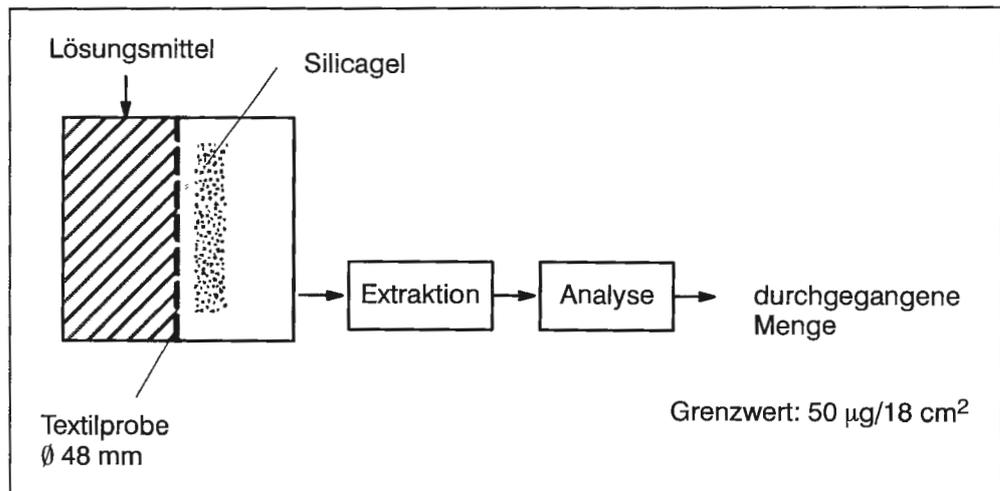
2.1 BBA 3-3/2

Das Meßprinzip nach BBA-RL-3-3/2 ist in **Bild 1** dargestellt. Die Meßzelle wird durch die Meßprobe in zwei Kammern geteilt. Bei der Messung nach BBA befindet sich in der einen Kammer die Prüfchemikalie, in der anderen Silicagel als Adsorbens. Während der Prüfdauer von einer Stunde läuft der Permeationsvorgang ab, d. h. es findet eine Diffusion der Lösungsmittelmoleküle statt. Die Probe darf keine Löcher haben, um die Penetration des Lösungsmittels zu verhindern. Das gilt übrigens für beide Methoden.

Die Meßprobe wird mit der zu untersuchenden Chemikalie kontaktiert. Zur Untersuchung gelangen dabei nicht die Wirkstoffe, sondern die Lösungsmittel, die zur Formulierung des Pflanzenschutzmittels eingesetzt werden. Nach Ablauf der Prüfzeit von 60 min wird die Meßprobe

entfernt und das Adsorbens mit einem geeigneten Lösungsmittel extrahiert. Danach erfolgt die gaschromatographische Bestimmung des Gehaltes an Prüfchemikalie (abhängig von der Chemikalie sind auch andere Analyseverfahren einsetzbar).

Das Material gilt als geeignet, wenn weniger als 50 µg im Extrakt nachweisbar sind.



2.2 EN 374-3

Bild 1: Meßmethode nach BBA 3-3/2

Die Durchführung der Prüfung nach EN 374 erfolgt in einer der BBA-Methode ähnlichen Meßgeometrie, Bild 2.

Die Meßprobe dient wiederum als Sperrschicht, welche die Meßzelle teilt. Im Gegensatz zur BBA-Methode wird jedoch die der Prüfliquidität abgewandte Seite der Meßzelle von einem geeigneten

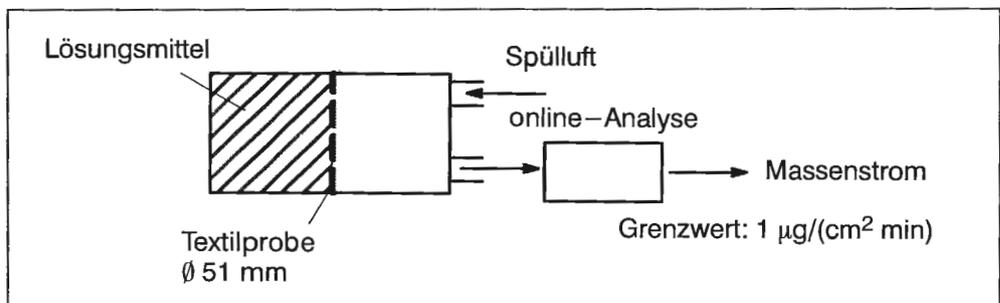


Bild 2: Meßmethode nach EN 374

Sammelmedium durchströmt. Als Sammelmedien sind sowohl Flüssigkeiten als auch Gase wie Stickstoff oder Luft einsetzbar, im vorliegenden Fall Luft. Die Detektion erfolgt mittels eines IR-Gasanalytators. (Es sind jedoch auch hier andere Detektorsysteme, wie z. B. ein Flammenionisationsdetektor, anwendbar.)

Ergebnis der Messung ist die Menge der Prüfchemikalie, die das Handschuhmaterial durchdrungen hat, als Funktion der Zeit. Beurteilungskriterium ist die Durchbruchzeit DB. Die Durchbruchzeit ist die Zeit, bei der eine Permeation von 1 µg/(min cm²) erreicht wird.

Anhand der Durchbruchzeit erfolgt die Klassifizierung des Materials. Für die Einordnung in Klasse 1 (niedrigstes Leistungsniveau) muß die Durchbruchzeit zwischen 10 und 30 min liegen. Klasse 6 (höchstes Leistungsniveau) erfordert eine Durchbruchzeit von über 480 Minuten (d. h. > 8 h), Tabelle 2.

Ein weiterer Unterschied ergibt sich aus dem Diffusionsvorgang. Während nach EN 374 die Zelle ständig durch neues Sammelmedium gespült wird, kann sich in der Zelle nach BBA ein gewisser Gegendruck durch nicht absorbierendes Lösungsmittel einstellen.

Im Bild 3 werden verschiedene theoretische Permeationsverläufe dargestellt, um auf Schwierigkeiten beim Vergleich der mit beiden Methoden ermittelten Werte aufmerksam zu machen. Die Kurvenverläufe sind so gewählt, daß die EN 374 für Klasse 3 erfüllt wird, d. h., der Grenzwert von 1 µg/(min cm²) wird nach 60 min überschritten (Meßdauer nach BBA). Kurve 4, der Peak, stellt eine Ausnahme dar. Der Grenzwert wird vorher erreicht, danach fällt die Permeationsrate wieder.

2.3 Vergleich der Methoden

Der wesentliche Unterschied der Prüfmethoden besteht darin, daß bei der EN 374 der zeitliche Verlauf der Permeation erfaßt wird, während bei der BBA nur ein einzelner integraler Wert nach einer Stunde gemessen wird. Ein entsprechender Wert kann aus den Meßdaten der EN 374 durch Integration über den Zeitraum ermittelt werden.

Tabelle 2: Gemessene Durchbruchzeit DB und Schutzindex gemäß DIN EN 374-1

gemessene Durchbruchzeit (min.)	Schutzindex
> 10	Klasse 1
> 30	Klasse 2
> 60	Klasse 3
>120	Klasse 4
>240	Klasse 5
>480	Klasse 6

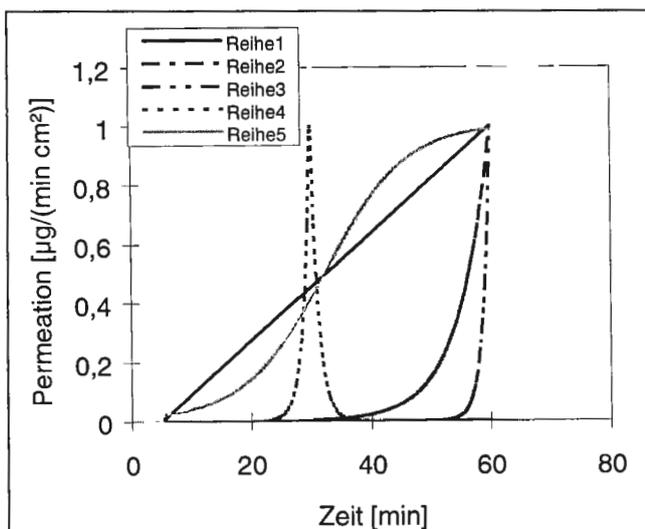


Bild 3: Permeationsverläufe für Handschuhe der Klasse 3

Es sind folgende Fallbeispiele denkbar:

1. **Übereinstimmung:** Die Materialien erfüllen die Kriterien beider Methoden bzw. beider Methoden nicht. Das wäre der Idealfall und bedarf keiner weiteren Diskussion.
2. BBA 3-3/2 erfüllt, EN 374 nicht erfüllt: Dieser Fall ist zwar möglich, aber unwahrscheinlich. Die Permeationskurve müßte in der Form wie in Reihe 4 dargestellt verlaufen.
3. EN 374 erfüllt, BBA 3-3/2 nicht erfüllt: Beispiele dafür sind die Kurven 1, 2 und 5. Lediglich der steile Anstieg in Kurve 3 erfüllt zusätzlich zu EN 374, Klasse 3, auch die BBA-Richtlinie.

3 Versuchsdurchführung

Die Versuche wurden nach den Bestimmungen der Richtlinien EN 374-3 und BBA-3-3/2 durchgeführt. Von den nach BBA vorgegebenen 7 Lösungsmitteln wurden o-Xylol, 1-Methoxy-2-propanol (Mepro) und Cyclohexanon ausgewählt. Zu Beginn der Studie wurde zusätzlich Dodecan verwendet. Abweichend von der Richtlinie wurde die BBA-Meßzelle zusätzlich nach 10 min und 30 min zur Auswertung gebracht, nachdem Vorversuche im Trend Übereinstimmung der Ergebnisse nach 1 h zeigten.

Als Testmaterialien dienten handelsübliche Arbeitsschutz- und Chemikalienschutzhandschuhe (PR1, PR2, HS1 und HS2), von denen HS1 und HS2 entsprechend zertifiziert waren. Die Auswahl der Handschuhe erfolgte nach dem Gesichtspunkt möglichst unterschiedlicher Permeationsfunktionen und Durchbruchzeiten. Es wurden jeweils 3 Parallelversuche durchgeführt.

4 Ergebnisse

Bild 4 vergleicht die nichtzertifizierten Handschuhproben PR1 und PR2 nach der Meßzeit von 1 h. Diese Vorver-

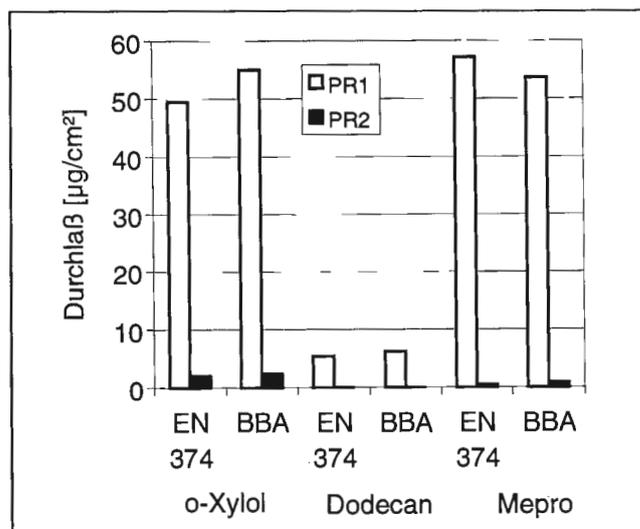


Bild 4: Durchlaß zweier Handschuhmaterialien im Vergleich der Prüfmethode

suche mit Xylol, Dodecan und Methoxypropanol zeigten bereits auf, daß die Methoden zwar zu vergleichen sind, die Ergebnisse jedoch vom gewählten Lösungsmittel stark abhängen. Diese Aussage wird von der Wiederholung mit HS1 und HS2 eindeutig bestätigt und führte auch zur Wahl unterschiedlicher Maßstäbe in der Darstellung.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den **Bildern 5-7** für die Permeation P in $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \text{min})$ sowie den Durchlaß D in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ dargestellt, wobei dieser Wert bei Anwendung der EN 374 durch Integration der Permeation errechnet wurde. Für den Vergleich mit den BBA-Werten wird eine gemittelte Kurve für D betrachtet.

Bild 5 zeigt die Permeation des Arbeitshandshuhs HS1 für Xylol und Methoxypropanol mit der Bandbreite der Wiederholungsmessungen. Aus den gemittelten Kurven wird der Durchlaß D berechnet, der zusammen mit den Werten nach BBA-Richtlinie in **Bild 6** aufgetragen ist. Für

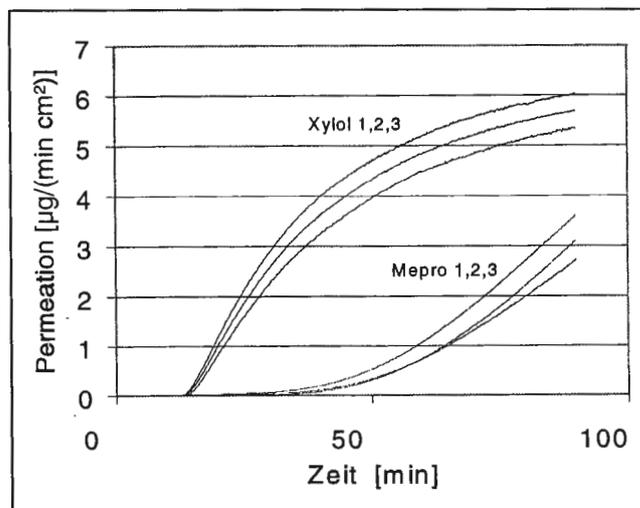


Bild 5: Permeation, Handschuh HS1, Xylol und 1-Methoxy-2-propanol

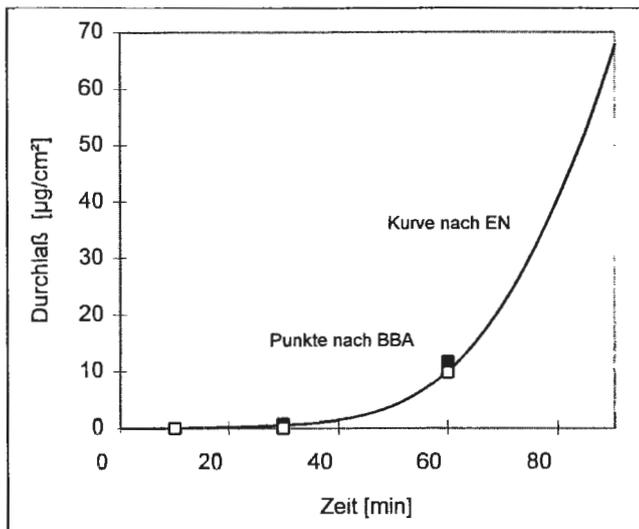


Bild 6: Durchlaß von 1-Methoxy-2-propanol für den Handschuh HS1, Mittelwerte der Messungen

den Bezugszeitraum von $t=1$ h ergibt sich für Methoxypropanol ein Durchlaß von ca. $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Dieser Wert ist stark von der verwendeten Chemikalie abhängig. Für Xylol wurde z. B. ein Durchlaß von $140 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ermittelt. Für den Chemikalienschutzhandschuh HS2 wird dieses Verhalten in **Bild 7** dargestellt. Der Durchlaß liegt in diesem Falle bei $2,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (Mepro) bzw. $1,0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (Xylol) und damit erwartungsgemäß deutlich niedriger.

Die Übereinstimmung zwischen den Werten nach BBA-Richtlinie und der Kurve nach EN 374 ist für beide Handschuhmaterialien gegeben.

Die Unterschiede in den Permeationsraten der drei Einzelmessungen sind z. T. unerwartet groß und nicht über Fehler in der Meßkette zu erklären. Mögliche Ursachen sind in den Meßproben begründet durch unterschiedliche Dicke und Dickschwankungen innerhalb der Prüffläche, durch die Anzahl der Prüfflächen im Randbereich und im Übergangsbereich Handinnenfläche - Stulpe. Mit der Modifizierung der EN 374 soll eine eindeutige Festlegung für die Entnahme der Prüflinge aus der Handinnenfläche geschaffen werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Risikoanalysen im Pflanzenschutz erfordern für 267 von insgesamt 977 Pflanzenschutzmitteln das Tragen von Schutzhandschuhen (Stand 1997). Nach Direktiven der EU müssen Arbeitsschutzkomponenten zertifiziert sein. Dazu ist eine Prüfung nach europäischen Normen (EN) vorgeschrieben, soweit diese verfügbar sind. Anderenfalls kann auf nationale Normen und Methoden zurückgegriffen werden.

Für die Prüfung von Schutzhandschuhen im Pflanzenschutz betrifft dies die EN 374 und die deutsche Richtlinie BBA 3-3/2. Aufgabe der vorliegenden Studie war es, festzustellen, inwieweit allein nach der EN 374 geprüft werden kann, wenn es gilt, die Belange des Pflanzenschutzes abzu-

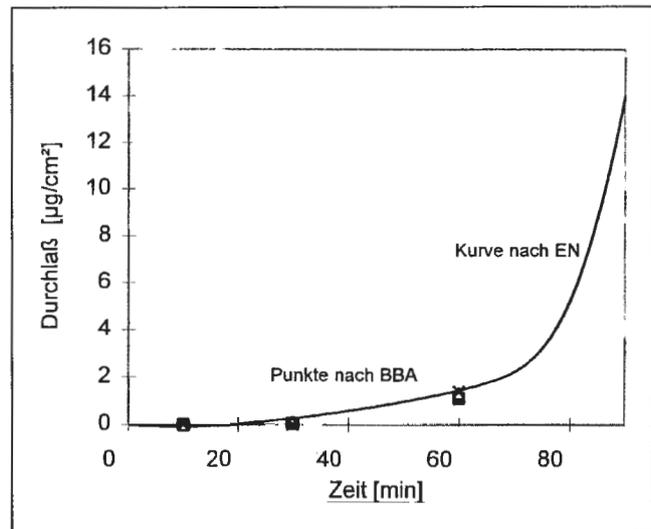


Bild 7: Durchlaß von Xylol für den Handschuh HS2

decken. Beide Methoden gehen zwar vom gleichen Permeationsgedanken aus, weisen aber Unterschiede in der Durchführung und der Festlegung der entsprechenden Grenzwerte auf.

Aufgrund der vorliegenden Meßergebnisse führen Permeationsprüfungen nach EN 374-3 und BBA-3-3/2 zu gleichen Resultaten. Als Konsequenz wird jetzt in der BBA-Richtlinie die Prüfung der Durchlässigkeit nach EN 374 gefordert [6]. Es zeigte sich ein signifikanter Einfluß des verwendeten Lösungsmittels, wie auch des Handschuhmaterials. Für eine Zertifizierung im Pflanzenschutz sollte eine Liste vorgeschriebener Lösungsmittel, wie z. Z. praktiziert, beibehalten werden. Hierauf ist auch bei der anstehenden Überarbeitung der EN 374 hinzuweisen.

Eine Vorgabe von Mindestanforderungen für Eigenschaften, die die Beständigkeit bei mechanischer Beanspruchung widerspiegeln, sollte auch für den Bereich Chemikalienschutz/Pflanzenschutz in den Leistungsmerkmalen enthalten sein. Abstimmungen bzw. Untersuchungen zu relevanten Prüfmerkmalen, Prüfbedingungen und quantifizierten Anforderungen sind dazu notwendig.

Danksagung

Die Verfasser danken dem Bundesverband der landwirtschaftlichen Berufsgenossenschaften (BLB) in Kassel für die Unterstützung der Studie.

Protective gloves against pesticides - comparison of permeation test Methods -

Risk assessment mostly equires the use of protective gloves while handling pesticides. In Germany 1997 nearly 30 % of all registered pesticides has been labelled in this way. Following the directives of the EU components of personal protective equipment must be certified. That means testing according to European standards (CEN) if available. Otherwise national standards may be used. For testing gloves protective against pesticides the EN 374 and the German guideline BBA-3-3/2 are to consider. This study should show if the use of EN 374 only covers the purpose of plant protection. Both methods base on the same idea of permeation, but show differences in the test procedures and the definition of limit values.

The measurement carried out with both test methods (EN 374-3 and BBA-3-3/2) lead to equivalent results for the permeation. As one consequence the BBA-3-3/2 has been changed.

Chemicals and glove materials used show significant influence on the permeation in the same way. Therefore at the present time a list of selected chemicals (solvents) is necessary as usual testing with BBA-3-3/2. Revision of EN 374 should consider this fact.

Literatur

- [1] Verordnung über gefährliche Stoffe Gefahrstoffverordnung vom 26.08.1986 (BGBl. S. 1470 u. Änderungen).
- [2] BBA 3-3, 1993, Kennzeichnung von Pflanzenschutzmitteln - Gesundheitsschutz.
- [3] Hoernicke, E.: Persönliche Mitteilung BBA - Kleinmachnow.
- [4] EN 374-1bis 3 Schutzhandschuhe gegen Chemikalien und Mikroorganismen; Teil 1: Terminologie und Leistungsanforderung; Teil 2: Bestimmung des Widerstandes gegen Penetration; Teil 3: Bestimmung des Widerstandes gegen Permeation von Chemikalien.
- [5] BBA 3-3/2, 1993. Kennzeichnung von Pflanzenschutzmitteln - Beschreibung und Eignungsprüfung des Universal-Schutzhandschuhs (Pflanzenschutz) und des Standard-schutzanzuges (Pflanzenschutz).
- [6] Bekanntmachung der BBA: Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. 49 (1997), S. 159.

Verfasser: H i n z , Torsten, Dr.-Ing., Institut für Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL), Braunschweig; P f ü l l e r , Thomas, Dr. rer. nat.; B e r n s t e i n , Uta, Dipl.-Ing., Sächsisches Textilforschungsinstitut (STFI), Chemnitz.