

Ausgabe: März 2009
GMBI Nr. 18/19 (04.05.2009)

Technische Regeln für Gefahrstoffe	Isocyanate – Gefährdungsbeurteilung und Schutzmaß- nahmen	TRGS 430
---	--	-----------------

Die Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) geben den Stand der Technik, Arbeitsmedizin und Arbeitshygiene sowie sonstige gesicherte wissenschaftliche Erkenntnisse für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen, einschließlich deren Einstufung und Kennzeichnung, wieder. Sie werden vom

Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS)

aufgestellt und von ihm der Entwicklung entsprechend angepasst. Die TRGS werden vom Bundesministerium für Arbeit und Soziales (BMAS) im gemeinsamen Ministerialblatt bekannt gegeben.

Inhalt

- 1 Anwendungsbereich
- 2 Begriffsbestimmungen
- 3 Gefährdungsbeurteilung
- 4 Schutzmaßnahmen
- 5 Ermittlung der inhalativen Exposition
- 6 Dokumentation
- 7 Unterrichtung und Unterweisung der Beschäftigten
- 8 Arbeitsmedizinische Betreuung und Vorsorge

Anlage 1 Einstufung, Kennzeichnung und Arbeitsplatzgrenzwerte einiger Isocyanate

Anlage 2 Messverfahren

1 Anwendungsbereich

(1) Diese TRGS beschreibt die Gefährdungsbeurteilung und die daraus abgeleiteten Schutzmaßnahmen für Arbeitsplätze, an denen Isocyanate auftreten. Sie stellt auch ein abgestuftes Verfahren zur Ermittlung und Bewertung der Exposition vor. Sie ist bei Tätigkeiten mit Isocyanaten anzuwenden. Dies sind in der Regel Tätigkeiten zur Herstellung und Anwendung von Polyurethanen (PU, PUR).

(2) Da es Arbeitsplatzgrenzwerte nur für monomere Isocyanate gibt¹, aber bei Anwendungen auch polymere Isocyanate in der Atemluft vorliegen können, werden in dieser TRGS Verfahren zur Bewertung einer möglichen Gefährdung durch die gesamte Isocyanatexposition beschrieben.

(3) Neben der in dieser TRGS beschriebenen Isocyanatexposition muss der Arbeitgeber Gefährdungen durch weitere Gefahrstoffe wie z. B. Polyole, Katalysatoren, Treib- und Lösemittel berücksichtigen².

2 Begriffsbestimmungen

(1) Isocyanate sind hochreaktive organische Verbindungen mit unterschiedlicher Grundstruktur, die als gemeinsames Merkmal die Isocyanat-Gruppe (-N=C=O) aufweisen. Unterschieden wird zwischen aromatischen Isocyanaten (z. B. TDI, MDI, NDI) und (cyclo)aliphatischen Isocyanaten (z. B. IPDI, H₁₂MDI oder HDI)³. Isocyanate sind Reaktionspartner für Alkohole, Wasser, Amine oder für Polyole bei der Herstellung der technisch vielfältig genutzten Polyurethan-Kunststoffe (PUR, PU).

(2) Monoisocyanate haben nur eine NCO-Gruppe im Molekül; sie werden meist zur chemischen Synthese verwendet z. B. Methylisocyanat. Sie werden bei der Herstellung von Polyurethan-Produkten nicht eingesetzt, da sie keine Polymer-Ketten bilden können. Monoisocyanate können bei der thermischen Zersetzung von Kunststoffen entstehen und unter Arbeitsschutzaspekten von Bedeutung sein.

(3) Di- oder Tri-Isocyanate tragen zwei bzw. drei NCO-Gruppen im Molekül und können so Polymer-Ketten oder vernetzte Moleküle bilden. Die Bezeichnung „Mono“-, „Di“- oder „Tri“- Isocyanat bezieht sich auf die Zahl der Isocyanatgruppen in einem Molekül, d. h. ein Diisocyanat ist ein Isocyanat mit zwei NCO-Gruppen im Molekül.

(4) Polymere Isocyanate (Polyisocyanat) ist der Oberbegriff für alle Polyadditionsprodukte mit freien NCO-Gruppen, die mehr als ein Isocyanat-Molekülfragment enthalten, d. h. auch für Prepolymere oder Oligomere.

1 Siehe TRGS 900 „Arbeitsplatzgrenzwerte“

2 Siehe TRGS 400 „Gefährdungsbeurteilung für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen“ und TRGS 401 „Gefährdung durch Hautkontakt – Ermittlung, Beurteilung, Maßnahmen“. Weitere Praxishinweise sind in der BG-Information „Polyurethanherstellung und Verarbeitung / Isocyanate“ (BGI 524) und der BG/BIA-Empfehlung „Verwendung von reaktiven PUR-Schmelzklebstoffen bei der Verarbeitung von Holz, Papier und Leder“ (BGI 790-15) enthalten. Anlagen zur Verarbeitung von Isocyanaten können je nach Verarbeitungsmenge auch unter die Störfallverordnung (12. BImSchV) fallen.

3 Abkürzungen siehe Anlage 1

- (5) Prepolymere sind durch Additionsreaktionen gezielt erzeugte vorpolymerisierte Zwischenprodukte aus Isocyanaten und Polyolen. Sie tragen noch reaktive, endständige NCO-Gruppen und können unterschiedliche Anteile an monomeren Diisocyanaten enthalten.
- (6) Dimere, trimere oder oligomere Isocyanate (z. B. Isocyanurate) werden durch Modifizierungsreaktionen aus monomeren Diisocyanaten hergestellt. Die Bezeichnung „Monomeres“, „Dimeres“, „Trimeres“ Isocyanat bezieht sich auf die Zahl der Isocyanat-Molekülfragmente aus denen es gebildet wird. Z. B. besteht ein dimeres Isocyanat aus zwei Isocyanat-Molekülfragmenten von monomeren Diisocyanaten, oligomere Isocyanate aus mehreren weiteren Isocyanat-Molekülfragmenten.
- (7) Verkaptete bzw. blockierte Isocyanate enthalten in der Lieferform keine freien NCO-Gruppen. Reaktive NCO-Gruppen entstehen erst bei der Verarbeitung nach Abspaltung des Verkappungs- bzw. Blockierungsmittels z. B. durch Erwärmen.
- (8) Tätigkeiten mit Isocyanaten umfassen die Verwendung von Isocyanaten als Stoffe oder in Zubereitungen. Beispiele sind die Herstellung von PUR-Schaumstoffen oder die Verwendung von PUR-Klebstoffen oder -Lacken. Auch die unbeabsichtigte Freisetzung von Isocyanaten, z. B. bei der thermischen Zersetzung von Kunststoffen⁴, bei der Lagerung oder der mechanischen Bearbeitung nicht vollständig ausreagierter PUR-Produkte gilt als Tätigkeit.
- (9) Unter Isocyanat-Aerosolen versteht man fein verteilte isocyanathaltige Partikel (Feststoffe oder Flüssigkeiten) in der Luft. Sie können technisch durch das Verarbeitungsverfahren erzeugt werden, z. B. bei Spritz-Applikationen oder aber durch die Rekondensation erwärmter Isocyanat-Dämpfe in kalter Umgebungsluft entstehen.
- (10) Der Expositionsleitwert (ELW) ist ein Beurteilungsmaßstab nach TRGS 402 für die Summe aller reaktionsfähigen NCO-Gruppen (TRIG – Totalkonzentration Reaktiver Isocyanat-Gruppen) von Monomeren und Polymeren in der Atemluft⁵. Da die toxische Wirkung der Isocyanate weitgehend von den NCO-Gruppen bestimmt wird, kann eine Überschreitung des ELW erste Hinweise auf eine gesundheitsschädliche Exposition durch ein komplexes Isocyanatgemisch am Arbeitsplatz geben. Mit Hilfe des Expositionsleitwertes können Arbeitsplätze mit erheblich reduziertem analytischen Aufwand überprüft werden. Eine Einhaltung des ELW bedeutet immer, dass auch die Arbeitsplatzgrenzwerte eingehalten sind.
- (11) Die nach TRGS 900 verbindlichen Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) für monomere Isocyanate sind einzuhalten. Werden am Arbeitsplatz nur monomere Isocyanate eingesetzt („monomerdominiertes System“), brauchen keine weiteren Mess- und Beurteilungsverfahren zur Ermittlung der Exposition in der Atemluft herangezogen werden.
- (12) Der Expositionsbeurteilungswert (EBW) ist ein Beurteilungsmaßstab nach TRGS 402 und dient zur Bewertung der Gefährdung durch polymere Isocyanate und ist insbesondere bei Spritzapplikationen (Lacke, Klebstoffe) von Bedeutung. Er ist unter Berücksichtigung des geringeren toxischen Potenzials polymerer Isocyanate im Vergleich zu monomeren Diisocyanaten nach Anlage 2 Nr. 2.3 zu ermitteln. Der EBW ist stets produktbezogen und wird in der Regel vom Hersteller im Sicherheitsdatenblatt angegeben. Ist ein EBW vom Hersteller nicht angegeben, so gilt der AGW als EBW.

⁴ Beispiele sind PUR, Polyamide, Harnstoff-Formaldehyd-Harze und amingehärtete Epoxide

⁵ TRGS 402 „Ermitteln und Beurteilung der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition“

(13) Der Aerosolpenetrationsfaktor (APF) ist ein experimentell ermittelter Faktor, welcher der Lungengängigkeit unterschiedlich großer Isocyanat-Aerosolteilchen bei Spritzapplikationsverfahren Rechnung trägt. Er ist entsprechend den Leitlinien in Anlage 2 Nr. 2.4 zu ermitteln.

3 Gefährdungsbeurteilung

Die Gefährdungsbeurteilung besteht aus der Ermittlung und Bewertung der potentiellen Gefährdungen mit dem Ziel, erforderliche Maßnahmen für Sicherheit und Gesundheit festzulegen. Der Arbeitgeber überprüft regelmäßig die Wirksamkeit dieser Maßnahmen und optimiert sie, um verbleibende Restgefährdungen zu minimieren. Die Gefährdungsbeurteilung muss vom Arbeitgeber durchgeführt, schriftlich dokumentiert und bei maßgeblichen Veränderungen aktualisiert werden. Falls der Arbeitgeber nicht die erforderliche Fachkunde besitzt, hat er sich fachkundig (z.B. Sicherheitsfachkraft, Betriebsarzt) beraten zu lassen.

3.1 Informationsermittlung

(1) Bei der Informationsermittlung sind

1. die Gesundheitsgefahren der eingesetzten Produkte und Inhaltsstoffe,
2. die Tätigkeiten unter den konkreten Anwendungsbedingungen und
3. die mögliche Expositionen entsprechend der Aufnahmepfade

zu ermitteln. Dabei sind die Informationen aus den Sicherheitsdatenblättern zu den Gesundheitsgefahren zu erfassen und Substitutionsmöglichkeiten zu prüfen. Weiterhin muss die technische Ausstattung und Sicherheitstechnik der eingesetzten Maschinen und Anlagen berücksichtigt werden, wenn diese die Exposition beeinflusst. Dies schließt die anwenderseitig zu installierende Be- und Entlüftungstechnik sowie Gefährdungen aus der Arbeitsumgebung (Raumgröße, Lüftungsbedingungen und ggf. weitere Emissionsquellen im Raum) ein.

(2) Gesundheitsgefahren durch Isocyanate: Isocyanate zeigen akute und chronische Wirkungen, vorwiegend am Bronchialsystem. Akute Wirkungen sind Husten, Atemnot, Schnupfen und Augenreizungen (Konjunktivitis). Diese Wirkungen können zeitlich versetzt auftreten und lebensbedrohlich werden (Lungenödem). Chronische Wirkungen umfassen obstruktive Atemwegserkrankungen, spezifische Veränderungen am Immunsystem (Antikörperbildung) unter Ausbildung eines Isocyanat-Asthmas sowie seltener das allergische Kontaktekzem. Nach den bisher vorliegenden Erkenntnissen werden solche Effekte vorwiegend gefunden, wenn die Exposition am Arbeitsplatz regelmäßig über den heute üblichen Arbeitsplatzgrenzwerten lag oder wenn es durch äußere Umstände (Unfall, mangelnde Schutzmaßnahmen) einmalig oder wiederholt zu besonders hohen Expositionen über die Lunge oder über die Haut kam (Spitzenexpositionen). Dies kann z. B. bei unsachgemäßem Umgang mit Klebstoffen, Montageschäumen und Lacken vorkommen. Es wurden auch Erkrankungsfälle beschrieben, bei denen eine Exposition messtechnisch nicht nachgewiesen werden konnte. Bereits sensibilisierte Personen können auf Expositionen deutlich unterhalb der Arbeitsplatzgrenzwerte reagieren. Für einige Isocyanate liegen Hinweise auf krebserzeugende und mutagene Wirkungen vor. Daten zur Einstufung und Kennzeichnung vieler industriell verwendeter Isocyanate sind in Anlage 1 aufgeführt.

(3) Anwendungsgebiete – Tätigkeiten: Isocyanate kommen u.a. in folgenden Bereichen vor:

1. Beschichtungsstoffe,
2. PUR-Integralschäume,
3. Herstellung und Verwendung von Montageschäumen,
4. Herstellung und Verwendung von Klebstoffen (Buchbindereien, Folienkaschierung, Verlegungen von Parkett und Böden, technische Verklebungen von Textilien, Leder, Glas u.a.),
5. Herstellung und Verwendung von Elastomeren (Scheiben- und Karosserieklebstoffe, Fugendichtmassen,
6. Technische Kunststoffe (Elastomere),
7. Hartschaumsysteme (Hartblockschäume und Dämmplattensysteme),
8. Weichschaumsysteme (Heiß-, Kalt- und Blockschäume),
9. Gebirgsverfestiger im Bergbau,
10. Herstellung von Cold-Box-Kernen in Gießereien sowie
11. Herstellung von Prepolymeren sowie chemische Synthese.

(4) Bei industriellen Anwendungen gibt es eine breite Palette von Anlagen, Maschinen und anderen Applikationseinrichtungen. Die Applikationen können bei unterschiedlichen Temperaturen, mit Druck, Lösemitteln oder Schäumungshilfsmitteln erfolgen.

3.2 Aufnahmewege und Gefährdungsermittlung

Aufnahmewege - Expositionsmöglichkeiten: Isocyanate können am Arbeitsplatz vorwiegend über die Atemwege, aber auch über die Haut in den Körper gelangen. Aus diesem Grund müssen beide Expositionspfade bei allen Betriebszuständen von Maschinen und Anlagen betrachtet werden. Hierzu gehören auch Einrichten, Probetrieb, Störungsbeseitigung, Reinigungs- und Wartungsarbeiten.

3.2.1 Gefährdungen Atemwege

(1) Die Einstufung der Isocyanate, ihre Verarbeitungsmenge bzw. Konzentration in der Zubereitung, ihr temperaturabhängiger Dampfdruck sowie Aerosolbildung bestimmen die möglichen Gefährdungen für den Expositionspfad Atemwege. Aus der Vielfalt der Anwendungen ergibt sich folgende expositionsbezogene Einteilung der Verfahren:

1. Gasförmige Emissionen ohne erhöhte Temperaturen,
2. gasförmige Emissionen unter Verwendung/ Entstehung von Wärme (80°C – 250°C) und
3. Verfahren unter Verwendung von technischen Aerosolen (Sprühverfahren).

(2) Monomere Isocyanate können als gasförmige Emissionen und als Rekondensationsaerosole nach Abkühlung heißer gasförmiger Emissionen auftreten. Polymere Isocyanate haben einen so geringen Dampfdruck, dass sie nicht zu einem nennenswerten Anteil in der Gasphase führen. Allerdings können polymere Isocyanate bei Aerosolbildung in einatembare Form in die Atemluft gelangen. In diesem Fall müssen neben den monomeren auch die polymeren Isocyanate bei der Ermittlung berücksichtigt werden.

(3) Geringe Gefährdungen: Nicht nur polymere, sondern auch einige monomere Isocyanate besitzen einen sehr geringen Dampfdruck bei Raumtemperatur. Falls sie nicht als Aerosol eingesetzt oder als staubbildendes Pulver vorliegen oder einer Erwärmung unterliegen, führen sie zu einer geringen Exposition. Typische Beispiele hierfür sind Produkte auf Basis von MDI und p-MDI. Für höhere Verarbeitungstemperaturen entwickelte, monomerreduzierte, polymere Isocyanate führen zu vernachlässigbaren Expositionen. Typische Beispiele hierfür sind emissionsarme Schmelzklebstoffe. Bei Tätigkeiten in engen Räumen oder Behältern ist von mittleren Gefährdungen auszugehen.

(4) Mittlere Gefährdungen: Eine mittlere Gefährdung kann bei vielen Tätigkeiten mit Isocyanaten vorliegen, die als „gesundheitsschädlich“ (Symbol „Xn“), sensibilisierend oder reizend (Symbol „Xi“) gekennzeichnet sind⁶. Dies sind z. B. Tätigkeiten mit MDI, p-MDI, NDI unter Erwärmung (auch durch Reaktionswärme) sowie Anwendungen mit polymeren Isocyanaten, bei denen Aerosole auftreten können (Spritzapplikationen, Folienkaschierung, Stäube bei der Nachbearbeitung).

(5) Hohe Gefährdungen: Eine hohe Gefährdung kann bei vielen Anwendungen mit den als giftig (Symbol T) und sehr giftig (Symbol T+) eingestuft Isocyanaten vorliegen. Dies sind z. B. Tätigkeiten mit TDI, IPDI und HDI oder solche, bei denen die im Absatz 4 genannten monomeren Isocyanate in Folge einer Aerosolbildung oder Erwärmung in hohen Konzentrationen in die Atemluft gelangen.

3.2.2 Gefährdungen Haut

(1) Expositionspfad Haut⁷: Beim Aufnahmepfad Haut sind alle Tätigkeiten zu berücksichtigen, bei denen direkter Hautkontakt mit isocyanathaltigen Zubereitungen, Zwischen- oder Endprodukten besteht. Hierzu gehören insbesondere der offene Umgang, das Öffnen von Verpackungen, das Anmischen von Zubereitungen (2-Komponentensysteme), die Abnahme von fertigen, noch nicht ausreagierten Produkten oder Teilen sowie das Schneiden, Schleifen und Konfektionieren dieser Produkte. Eine Hautresorption durch Lösemittel z. B. bei Reinigungsarbeiten ist zu beachten. Die potentiellen Gefährdungen für den Aufnahmepfad Haut werden durch die Einstufung des Produktes, die Verarbeitungstemperatur und -menge sowie die Konsistenz (Feststoff, Pulver, Schaum, Lösung) bestimmt. Lösemittel wie Dimethylformamid können die Hautresorption von Isocyanaten deutlich erhöhen.

⁶ Die meisten dieser Isocyanate sind als „gesundheitsschädlich beim Einatmen“ (Gefahrenhinweis R 20) und als „sensibilisierend“ (Gefahrenhinweise R42 oder R42/R43) eingestuft und werden mit dem Symbol „Xn“ gekennzeichnet, siehe auch TRGS 406 „Sensibilisierende Stoffe für die Atemwege“.

⁷ Weitere Informationen siehe TRGS 401

(2) Geringe Gefährdungen: Die Handhabung und mechanische Bearbeitung von weitgehend ausreagierten PUR-Produkten führt zu einer geringen Exposition der Haut durch Isocyanate⁸.

(3) Mittlere Gefährdungen: Hierunter gehört der Hautkontakt mit Isocyanaten sowie mit PUR-Produkten unmittelbar bei und kurz nach der Herstellung. Typische Beispiele hierfür sind Spritzer an Mischköpfen, Kontakt mit gerade entformten Teilen oder frischen Schnittflächen.

(4) Hohe Gefährdungen: Isocyanate werden nach der TRGS 401 „Gefährdungen durch Hautkontakt“ als Stoffe mit bekanntem Risiko für die Entstehung eines Kontaktekzems aufgeführt, denen eine hohe Gefährdung zugeordnet wird. Dies ist bei wiederholtem oder andauerndem Hautkontakt mit als sensibilisierend eingestuften Isocyanaten oder Isocyanat-Lösungen (Gefahrenhinweise R43 oder R42/R43) gegeben.

4 Schutzmaßnahmen

(1) Auswahl und Festlegung der Maßnahmen: Bestimmte Maßnahmen sind bei Tätigkeiten mit Isocyanaten auch bei geringen Gefährdungen durchzuführen. Dazu gehören:

1. Maßnahmen und Überprüfungen nach den folgenden Absätzen 5 bis 7,
2. Einsatz von Personen nach Nummer 4.3 Abs. 1 bis 3,
3. Unterrichtung und Unterweisung nach Nummer 7 Abs. 1 bis 4,
4. Dokumentation nach Nummer 6.

(2) Werden geringe Gefährdungen für den Aufnahmeweg Atemwege nach Nummer 3.2.1 ermittelt, können Restgefährdungen durch benachbarte Arbeitsplätze mit höherer Exposition oder in Folge von Betriebsstörungen verbleiben. Maßnahmen sind dann für diese benachbarten Arbeitsplätze bzw. Maschinen und Anlagen mit höheren Gefährdungen zu treffen. Bei geringen Gefährdungen für den Aufnahmeweg Haut nach Nummer 3.2.2 kann es bei empfindlichen Personen, insbesondere in Kombination mit mechanischen Belastungen zu Hautbeschwerden kommen. In diesem Fall ist eine arbeitsmedizinische Betreuung nach Nummer 8 Abs. 1 auszulösen, um individuell abgestimmte Maßnahmen festzulegen⁹.

(3) Bei mittleren oder hohen Gefährdungen sind folgende weitere Maßnahmen erforderlich:

1. Technische, organisatorische und persönliche Schutzmaßnahmen nach den Nummern 4.1 bis 4.4 sowie Fortbildungen in der Gefahrenabwehr (Nummer 7 Abs. 5 in Verbindung mit Nummer 4.3 Abs. 7).
2. Überprüfung der Wirksamkeit der Schutzmaßnahmen einschließlich der Ermittlung der Exposition nach den Nummern 4.5 und 5.
3. Arbeitsmedizinische Vorsorge nach Nummer 8.

⁸ PUR-Produkte können zeitnah zur Herstellung noch Spuren von Isocyanaten enthalten. Nach weiterer, vollständiger Aushärtung gehen von PUR-Produkten keine Gefährdungen durch Isocyanate im Sinne der Gefahrstoffverordnung aus.

⁹ Ein Beispiel hierfür ist der Einsatz von Baumwollhandschuhen nach Nummer 4.4 Abs. 8.

(4) Für Systeme, bei denen es applikationsbedingt zur Bildung von Aerosolen kommt, sind weitere Hinweise in der BG-Regel 231 „Schutzmaßnahmenkonzept für Spritzlackierarbeiten – Lackaerosole“ aufgeführt. Für das Laden, den Transport und die Lagerung von Isocyanaten im Industriebereich liegt ein Maßnahmenkatalog vor¹⁰. Für Betriebsbereiche im Geltungsbereich der Störfallverordnung sind zusätzlich die Maßnahmen erforderlich, die sich aus den Pflichten nach dieser Verordnung ergeben.

(5) Ersatzstoffe: Der Arbeitgeber muss ermitteln, ob an Stelle von Isocyanaten Stoffe oder Verfahren mit einem geringeren Risiko anwendbar sind¹¹. Ist der Einsatz von Isocyanaten auf Grund technischer Anforderungen notwendig, so ist auch zu prüfen, ob emissionsarme Produkte zur Verfügung stehen (siehe Nummer 3.2.1 Abs. 2).

(6) Allgemeine Maßnahmen: Grundmaßnahmen nach der TRGS 500 „Schutzmaßnahmen“ sind bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen immer anzuwenden. Insbesondere dürfen Isocyanate und ihre Zubereitungen nicht in Gefäße abgefüllt werden, die mit Gefäßen für Lebensmittel verwechselt werden können. Gefäße und Behälter, in die Isocyanate abgefüllt werden, sind immer zu kennzeichnen.

(7) Brand- und Explosionsgefahren: Falls es bei Tätigkeiten mit Isocyanaten zu Brand- oder Explosionsgefahren kommen kann wie beim Einsatz leicht entzündlicher Hilfsstoffe, sind außer den im folgenden aufgeführten Schutzmaßnahmen ergänzende Schutzmaßnahmen nach § 12 und Anhang III Nr. 1 Gefahrstoffverordnung und der Betriebssicherheitsverordnung festzulegen. Kann es durch die Reaktionswärme, Betriebsstörungen oder Variation der Rezeptur zu Bränden kommen, sind Sensoren zur Erkennung von Überhitzungen¹² vorzusehen.

4.1 Technische Maßnahmen

Folgende technische Schutzmaßnahmen werden für Tätigkeiten mit Isocyanaten festgelegt:

1. Zur Herstellung und Verarbeitung von Isocyanaten dürfen nur dafür geeignete Maschinen und Anlagen verwendet werden. Sie müssen so ausgelegt sein, dass bei maximaler Verarbeitungskapazität die Emission für die Beschäftigten auf das zulässige, nach Nummer 5 ermittelte Maß begrenzt ist. Dies gilt auch für Kurzzeitexpositionen, wie sie etwa beim Öffnen von Reaktionsbehältern, Formen oder beim Fasswechsel auftreten. Emissionsarme technische Lösungen müssen bevorzugt werden.
2. Maschinen und Anlagen, die zu einer erhöhten Isocyanatexposition führen können, sind vorzugsweise geschlossen auszuführen oder mit Einhausungen und wirksamen Absaugungen auszurüsten. Hierbei sind alle Emissionsquellen zu berücksichtigen.
3. Absaugungen für stationäre Arbeitsplätze sind so auszulegen, dass die Gefahrstoffe möglichst an der Entstehungsstelle erfasst werden und die Absaugung von Fremdluft vermieden wird. Die Abluft muss ohne Gefährdung anderer abgeführt werden. Außerdem ist für die abgesaugte Luft ein Ausgleich durch Frischluftzufuhr vorzusehen.

¹⁰ Leitfaden „Sicheres Be- und Entladen, Transportieren und Lagern von TDI und MDI als Bulk Material“ siehe unter www.isopa.org im Internet.

¹¹ siehe TRGS 600 „Substitution“

¹² Dies gilt auch für Lager, in denen sich PUR-Produkte bei der Aushärtung erwärmen können.

4. Bei mobilen Arbeitsplätzen in Räumen wie z. B. im Baubereich hat der Arbeitgeber transportable Absaugeinrichtungen und gegebenenfalls Einrichtungen zur Frischluftzufuhr bereitzustellen und einzusetzen, wenn bei der Verarbeitung mit einer gesundheitsgefährdenden Belastung der Atemluft zu rechnen ist.
5. Die Dosierung bzw. Zuführung der Isocyanate muss so gestaltet sein, dass ein Hautkontakt mit Isocyanaten wirksam verhindert ist. Dazu werden Abdeckungen, Spritzschutzeinrichtungen, selbstreinigende Dosierköpfe usw. verwendet. Wenn technisch möglich, muss die Produktentnahme so gestaltet sein, dass ein Hautkontakt mit frisch gefertigten, noch nicht ausgehärteten Teilen vermieden werden kann.
6. Tankanlagen, Pumpen und andere Aggregate für flüssige Isocyanate müssen unterwannt sein, um bei Leckagen eine gesundheitsgefährdende Freisetzung von Isocyanaten zu begrenzen und eine Gefährdung der Umwelt zu verhindern¹³.
7. Die Bedienung für Maschinen und Anlagen zur Verarbeitung von Isocyanaten muss so gestaltet sein, dass die unbeabsichtigte Freisetzung von Isocyanaten durch eine einfache Fehlbedienung erschwert oder ausgeschlossen ist¹⁴.
8. Beheizte Maschinen, Anlagen und Dosiereinrichtungen müssen neben der eigentlichen Temperaturregelung eine davon unabhängig arbeitende Begrenzung der Verarbeitungstemperatur (nach Angaben im Technischen Merkblatt oder nach Herstellerangaben) besitzen, eine Überschreitung signalisieren und bei Gefahr die Maschine oder Anlage in den sicheren Zustand fahren.
9. Falls es in Folge einer Störung wie etwa dem Ausfall der Absaugung oder Überhitzungen zu Spitzenexposition von Isocyanaten kommen kann, muss die Maschine oder Anlage Einrichtungen zur Erkennung dieser Störungen besitzen, sie anzeigen und bei Gefahr die Maschine bzw. Anlage in einen sicheren Zustand fahren.
10. Bei Nach- und Nebenarbeiten, wie Einrichten, Störungsbeseitigung, Reinigungs- und Wartungsarbeiten sind, soweit möglich technische Maßnahmen, wie Antihaftbeschichtungen, externe Absaugungen, automatische Reinigungssysteme usw. zu bevorzugen.
11. Verrohrungen, Schläuche und Aggregate (Ventile, Pumpen, Rezirkulationsleitungen, Kupplungen usw.) zur Förderung von Isocyanaten müssen farbig eindeutig markiert oder gekennzeichnet sein und an Stellen bewehrt werden, an denen das Risiko einer Beschädigung besteht (Staplerverkehr, Krane). Schlauch- und Rohrkupplungen für Isocyanate müssen verwechslungssicher ausgeführt sein.

4.2 Technische Maßnahmen bei hoher Gefährdung

(1) Zu den in Nummer 4.1 beschriebenen Maßnahmen sind bei hoher Gefährdung zusätzlich folgende technische Maßnahmen erforderlich. Sie müssen vor Aufnahme der Tätigkeit mit Isocyanaten und der erstmaligen Messung nach Nummer 5 Abs. 2 vorhanden sein.

¹³ siehe Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen und über Fachbetriebe (VaWS).

¹⁴ Beispiele hierfür sind die Verriegelung der Bedienelemente, Einsatz von Tastern (Tippbetrieb) sowie akustische und optische Statusanzeigen (siehe EN 894 Teil 1-3, EN 61310 Teil 1-2 und EN 981).

- (2) Anlagen, Maschinen und Tankanlagen für Isocyanate mit hoher Gefährdung für die Atemwege müssen so ausgelegt sein, dass auch bei Ausfall eines Bauteils oder Aggregats eine unkontrollierte Freisetzung von Isocyanaten an Arbeitsplätzen verhindert wird. Zudem ist durch weitere Maßnahmen wie z. B. die Begrenzung der Lager- und Verarbeitungsmengen die Exposition bei einer unvermeidbaren Freisetzung so zu begrenzen, dass keine weiteren Personen gefährdet werden. Für die Lagerung in ortsbeweglichen Behältern sind die Bestimmungen der TRGS 514 „Lagern sehr giftiger und giftiger Stoffe in Verpackungen und ortsbeweglichen Behältern“ zu beachten.
- (3) Tätigkeiten mit hoher Hautgefährdung müssen nach Möglichkeit technisch so gestaltet werden, dass ein Hautkontakt mit Isocyanaten wirksam vermieden wird.

4.3 Organisatorische Maßnahmen

- (1) Der Arbeitgeber darf Tätigkeiten mit Isocyanaten nur von Beschäftigten durchführen lassen, die dafür geeignet sind, über die dabei auftretenden Gefahren unterwiesen und mit den Schutzmaßnahmen sowie dem Verhalten im Notfall vertraut sind¹⁵.
- (2) Jugendliche unter 18 Jahren dürfen nur zu Ausbildungszwecken Tätigkeiten mit Gefahrstoffen durchführen, wenn die Aufsicht durch einen Fachkundigen gewährleistet ist und der Arbeitsplatzgrenzwert unterschritten ist. Mit giftigen oder sehr giftigen Isocyanaten dürfen sie alleine keine Tätigkeiten durchführen¹⁶.
- (3) Werdende und stillende Mütter dürfen Tätigkeiten mit Isocyanaten nicht durchführen, wenn die Gefahr der Entwicklung einer Allergie durch Einwirkung dieser Stoffe nicht ausgeschlossen werden kann. Arbeitnehmerinnen in diesen Arbeitsbereichen sind über diese Bestimmung zu informieren¹⁷.
- (4) Für das Verhalten im Notfall hat der Arbeitgeber Maßnahmen festzulegen und in die Betriebsanweisung aufzunehmen.
- (5) Bei Wartungs- und Reparaturarbeiten sowie bei Störungsbeseitigungen darf der Arbeitgeber nur Personen einsetzen, die über mögliche Gefährdungen (z. B. nicht entleerte Rohrleitungen, Leckagen) und Schutzmaßnahmen geschult sind und diese Kenntnisse selbständig anwenden können.
- (6) Reinigungslösungen, nicht ausgehärtete Produktionsabfälle und Isocyanat-Reste dürfen in den Arbeitsbereichen nicht offen gelagert oder ausgehärtet werden. Der Arbeitgeber hat für diese Zwecke Behälter in ausreichender Menge bereitzustellen und stellt sicher, dass sie abgedeckt oder abgesaugt werden. Eine mögliche Druckentwicklung durch Selbsterwärmung oder chemische Reaktionen ist zu berücksichtigen. Isocyanatreste können u.a. durch Behandlung zu Polyharnstoff umgesetzt werden, von dem nur noch geringe Gefährdungen ausgehen.

¹⁵ siehe § 7 Arbeitsschutzgesetz

¹⁶ siehe § 22 Arbeitsschutzgesetz

¹⁷ Ist eine Beurteilung durch den Arbeitgeber nicht möglich, hat er fachkundigen ärztlichen Rat einzuholen.

(7) Bei hoher Gefährdung hat der Arbeitgeber die Notfall- und Entsorgungsmaßnahmen auf den Fall der Freisetzung von Isocyanaten in größeren Mengen auszudehnen. Falls Ersthelfer oder technisches Personal (Entsorgung) im Notfall selbst gefährdet sein können, ist für sie geeignete persönliche Schutzausrüstung zur Verfügung zu stellen und sie sind in der praktischen Handhabung zu unterweisen. Bei hoher Gefährdung ist außerdem alle zwei Jahre eine Sicherheitsübung durchzuführen, auszuwerten und formlos zu dokumentieren.

4.4 Persönliche Schutzmaßnahmen:

(1) Ist eine Gefährdung der Arbeitnehmer trotz Ausschöpfung technischer und organisatorischer Maßnahmen möglich, so hat der Arbeitgeber geeignete, persönliche Schutzausrüstung zur Verfügung zu stellen.

(2) Atemschutz: Zum Schutz vor Isocyanaten sollen bevorzugt gebläseunterstützte Atemschutzfiltergeräte eingesetzt werden. Diese Geräte erfordern keine Überwindung des Atemwiderstands, so dass sie einen größeren Tragekomfort bieten als normale Filtermasken. Als zweite Wahl können Voll- oder Halbmasken mit Filter eingesetzt werden. Bei beiden Systemen lassen sich Filter gegen organische Dämpfe und Gase oder Kombinationsfilter einsetzen, die bei Aerosolen oder Stäuben zusätzlich gegen Partikel wirksam sind. Bei der Auswahl der Filter ist die mögliche Exposition gegen weitere Stoffe und ihre Konzentration zu berücksichtigen. Treibmittel wie Pentan erfordern einen AX-Filter für Leichtsieder. Filter müssen spätestens nach Ablauf der vorgesehenen Tragezeit ersetzt werden. Bei hohen Gefährdungen kann es notwendig sein, umluftunabhängige Atemschutzgeräte (Pressluftflaschen oder Druckluft-Schlauchgeräte¹⁸) einzusetzen, da diese ein besonders hohes Schutzniveau bieten. Zur eigentlichen Zuführung der Luft an der Person sollten Vollmasken oder bei Überdrucksystemen Hauben mit Visier eingesetzt werden, die das Einatmen von Nebenluft wirksam verhindern. Belastender Atemschutz darf keine Dauermaßnahme sein¹⁹.

(3) Augen- und Gesichtsschutz: Chemikalienschutzbrillen bieten einen einfachen, Helme mit Gesichtsschild einen erweiterten Schutz vor gelegentlichen Spritzern. Bei höherem Risiko wie bei Wartungsarbeiten an Druckgefäßen und Spritzapplikationen bieten Frischlufthauben oder Vollmasken den besten Schutz.

(4) Körperschutz: Ist mit Spritzern, auslaufenden Flüssigkeiten oder Sprühnebel zu rechnen, hat der Arbeitgeber geeigneten Körperschutz zur Verfügung zu stellen. Chemikalienschürzen bieten einen einfachen Schutz, leichte Schutzanzüge (Overalls) einen erweiterten Schutz. Kontaminierte Arbeitskleidung ist zu wechseln, bei Durchdringung der Kleidung sofort.

(5) Hand- und Hautschutz: Sind im Sicherheitsdatenblatt keine konkreten Fabrikate für die notwendigen Schutzhandschuhe genannt, so müssen diese gemäß TRGS 401 „Gefährdung durch Hautkontakt“ selbst ermittelt werden²⁰, wobei in der Regel gilt:

1. Feste PUR-Produkte: beschichtete Baumwollhandschuhe.

¹⁸ Dies sind Druckluft-Schlauchgeräte DIN EN 1495. Technische Druckluft muss aufbereitet werden, um als Atemluft eingesetzt werden zu können.

¹⁹ Weitere Informationen siehe BG-Regel 190 „Benutzung von Atemschutzgeräten“

²⁰ Siehe auch Anlage 1 zu TRGS 401 sowie BG-Information „Chemikalienschutzhandschuhe“ (BGI 868).

2. Pulverstäube, nicht ausgehärtete Schäume und flüssige Produkte: Bei Tätigkeiten mit PUR-Systemen (Reaktionsgemisch) ist nicht die Durchbruchzeit, sondern die Reaktivität der Produkte und die mechanische Belastung bei der PUR-Bildung der wesentliche Parameter für die Beständigkeit der Schutzhandschuhe. Der Schutzhandschuh wird an den Stellen angegriffen, an denen die Polyurethane auf dem Handschuh härten, so dass die Schutzschicht brechen oder reißen kann. Bei Tätigkeiten mit Isocyanaten können Handschuhe, deren Durchbruchzeit unter einer Stunde liegen, verwendet werden, wenn nur gelegentlich Spritzer auftreten oder nur mit kurzfristigem Hautkontakt zu rechnen ist und die Handschuhe nach Benetzung kurzfristig entsorgt werden. Handschuhe mit Durchbruchzeiten über eine Arbeitsschicht müssen, wenn sie mit Isocyanaten benetzt wurden, nach Schichtende entsorgt werden.
3. Lösemittelhaltige Produkte: Die Auswahl des Handschuhmaterials wird im wesentlichen von den Lösemitteln bestimmt.
4. Heiße PUR-Produkte: Thermisch beständige Arbeitshandschuhe z. B. Lederhandschuhe zur Entnahme von heißen PUR-Formteilen.

Bei Arbeitsende und vor Pausen Hände gründlich reinigen. Eine ausreichende Hautpflege der Mitarbeiter ist sicher zu stellen. Bei vorgeschädigter oder krankhaft veränderter Haut sollte ein Arzt aufgesucht werden.

4.5 Prüfung der Schutzmaßnahmen

- (1) Ausgehend vom Ergebnis der Ermittlung gemäß Nummer 3 führt der Arbeitgeber in angemessenen Abständen, mindestens jedoch einmal im Jahr eine Beurteilung der Arbeitsplätze sowie der persönlichen Schutzausrüstung durch und prüft die isocyanatführenden Behälter, Schläuche, Verrohrungen und Aggregate auf Beschädigungen und Leckagen. Er dokumentiert die dabei festgestellten Mängel und veranlasst ihre Beseitigung.
- (2) Der Arbeitgeber legt für die technischen Schutzmaßnahmen einen Prüf- und Wartungsplan fest und dokumentiert ihn²¹. Absaugungen und ihre Erfassungselemente, das Not-Aus-System sowie Einrichtungen zur Erkennung oder Abwehr von Brand- und Explosionsgefahren oder gefährlichen Betriebsstörungen müssen bei der Einrichtung der Arbeitsplätze und dann in angemessenen Abständen, in der Regel einmal jährlich auf ihre Funktion geprüft werden. Das Ergebnis dieser Prüfung ist schriftlich zu dokumentieren.
- (3) Um die Wirksamkeit der Schutzmaßnahmen zu überprüfen führt der Arbeitgeber bei mittleren und hohen Gefährdungen für den Aufnahmeweg Atemwege die in Nummer 5 und Anlage 2 beschriebenen Messungen nach der TRGS 402 durch.
- (4) Die Persönliche Schutzausrüstung ist vom Arbeitnehmer vor jeder Benutzung auf Mängel zu prüfen und bei Beschädigung vom Arbeitgeber zu ersetzen. Der Arbeitgeber legt unter Berücksichtigung der Herstellerangaben und der Beanspruchung fest, nach welcher Einsatzzeit bzw. Tragedauer die persönliche Schutzausrüstung (Chemikalienschutzhandschuhe, Atemschutzfilter) ersetzt werden muss und welche Wartungen und Funktionsprüfungen durchzuführen sind und dokumentiert diese.

²¹ Für Maschinen und Anlagen kann er dazu Angaben des Herstellers übernehmen.

5 Ermittlung der inhalativen Exposition

(1) Die Exposition gegenüber Isocyanaten in der Atemluft ist zu ermitteln. Dies geschieht durch Arbeitsplatzmessungen oder gleichwertige Beurteilungsverfahren wie Expositionsbeschreibungen. Zur Beurteilung von Messergebnissen werden Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) oder Ersatzwerte (ELW, EBW) herangezogen. Als Expositionsleitwert (ELW) wurde ein Wert von 0,018 mg NCO/m³ festgelegt (siehe Anlage 2). Die Grenzwerte von Isocyanaten liegen im ppb-Bereich. Änderungen der Luftströmungen, Temperaturen oder kleine Expositionsquellen können sich gravierend auf eine Exposition in diesen Konzentrationsbereichen auswirken. Daher sind nichtmesstechnische Ermittlungsmethoden wie die Übertragung von Messergebnissen von einem auf vergleichbare Arbeitsplätze oder eine Berechnung der Konzentration in vielen Fällen nicht möglich. Arbeitsplatzmessungen sind nicht erforderlich, wenn die Tätigkeiten nach einem vom Ausschuss für Gefahrstoffe ermittelten und vom Bundesministerium für Arbeit und Soziales veröffentlichten verfahrens- und stoffspezifischen Kriterium (VSK) durchgeführt werden. Der Arbeitgeber kann dann von der Einhaltung der Arbeitsplatzgrenzwerte ausgehen.

(2) Erstmalige Messung: Der Arbeitgeber führt die Gefährdungsermittlung nach Nummer 3 durch und richtet die Arbeitsplätze mit den in Nummer 4 beschriebenen Schutzmaßnahmen ein. Danach veranlasst er bei mittleren und hohen Gefährdungen für den Aufnahmeweg Atemwege Messungen nach Anlage 2 durch eine fachkundige Stelle²². Hierbei sind alle Arbeitsplätze mit einzubeziehen. Werden mehrere Anlagen in einer Halle oder einem Raum betrieben oder warme, unter Einsatz von Isocyanaten gefertigte Teile transportiert, sind auch Messungen im weiteren Umfeld der Maschinen und Anlagen erforderlich. Die Ergebnisse sind nach Absatz 3 auszuwerten und der erhobene Befund ist nach der TRGS 402 zu dokumentieren.

(3) Erhebung des Befundes: Liegt der ermittelte Bewertungsindex über 1, so liegt der Befund: „Schutzmaßnahmen nicht ausreichend“ vor (Grenzwertüberschreitung). Dann muss der Arbeitgeber unverzüglich zusätzliche Schutzmaßnahmen nach Nummer 4 ergreifen, damit die Arbeitsplatzgrenzwerte eingehalten werden. Außerdem ist für die betroffenen Mitarbeiter eine Vorsorgeuntersuchung nach Nummer 8 Abs. 2 zu veranlassen. Die Gefährdungsbeurteilung ist danach erneut durchzuführen. Werden expositionsrelevante Änderungen an den Arbeitsplätzen oder Mängel bei der wiederkehrenden Prüfung nach Nummer 4.5 festgestellt, so sind letztere zu beseitigen. Anschließend ist die inhalative Exposition erneut zu ermitteln.

(4) Weitere Messungen zur Befundsicherung: Die Anzahl und Intervalle weiterer Messungen sowie Kriterien zum Ausstieg aus der Messverpflichtung richten sich nach der TRGS 402. Vielfach sind die für die Exposition relevanten Randbedingungen nicht konstant. Dann sind Kontrollmessungen in angemessenen Zeitabständen, spätestens alle vier Jahre bei mittleren und alle zwei Jahre bei hohen Gefährdungen durchzuführen.

²² Hierbei sind außer den Isocyanaten auch die anderen eingesetzten Gefahrstoffe zu berücksichtigen.

6 Dokumentation

- (1) Der Arbeitgeber dokumentiert gemäß Nummer 8 der TRGS 400 in der Gefährdungsbeurteilung u.a., an welchen Arbeitsplätzen Gefährdungen der Atemwege und der Haut durch Isocyanate auftreten können und welche Maßnahmen er zu deren Minimierung getroffen hat. Die Form der Dokumentation ist dem Arbeitgeber freigestellt. Sie kann auch elektronisch erfolgen.
- (2) Der Arbeitgeber kann in die Gefährdungsbeurteilung Verweise auf weitere vorhandene betriebliche Unterlagen aufnehmen. Hierzu gehören das Gefahrstoffverzeichnis, Wartungs-, Prüf- und Reinigungspläne (siehe Nummer 4.5), Messberichte, Dokumentationen über Unterweisungen, Daten über die Lüftungstechnik, die Kartei der Vorsorgeuntersuchungen sowie technische Anleitungen.
- (3) Das Ergebnis der Substitutionsprüfung ist zu dokumentieren. Soweit erforderlich ist der Verzicht auf eine Substitution zu begründen (siehe TRGS 600).

7 Unterrichtung und Unterweisung der Beschäftigten

- (1) Der Arbeitgeber erstellt nach § 14 der Gefahrstoffverordnung eine schriftliche Betriebsanweisung für die Beschäftigten. Sie ist bei Veränderung der Arbeitsbedingungen zu aktualisieren.
- (2) Der Arbeitgeber macht den Beschäftigten alle Sicherheitsdatenblätter der eingesetzten Stoffe und Produkte zugänglich und unterrichtet die Beschäftigten über Gefahren, die bei Tätigkeiten mit Isocyanaten auftreten können und über die vorhandenen Schutzmaßnahmen. Informationen über durchgeführte Messungen und deren Ergebnisse dürfen den Beschäftigten nicht verweigert werden.
- (3) Der Arbeitgeber stellt sicher, dass die Beschäftigten eine arbeitsmedizinisch-toxikologische Beratung erhalten, in der sie über die von den Isocyanaten ausgehenden Gesundheitsgefahren, die Vorsorgeuntersuchungen nach Nummer 8 sowie die Maßnahmen zur Allergieprävention informiert werden.
- (4) Die Unterweisung sowie die arbeitsmedizinisch-toxikologische Beratung muss vor Aufnahme der Beschäftigung und danach mindestens jährlich arbeitsplatzbezogen durchgeführt werden. Sie muss in für die Beschäftigten verständlicher Form und Sprache erfolgen. Inhalt und Zeitpunkt sind schriftlich festzuhalten und vom Unterwiesenen durch Unterschrift zu bestätigen.
- (5) Bei hoher Gefährdung schult der Arbeitgeber über die im Notfall durchzuführenden Maßnahmen und dokumentiert dies.

8 Arbeitsmedizinische Betreuung und Vorsorge

- (1) Der Arbeitgeber hat die arbeitsmedizinische Betreuung aller Arbeitnehmer, die Tätigkeiten mit Isocyanaten durchführen, sicherzustellen. Dazu gehört die Beratung und Aufklärung der Beschäftigten und des Unternehmers über die mit der Tätigkeit verbundenen Gesundheitsgefährdungen, die regelmäßige Begehungen der Arbeitsplätze einschließlich der Beurteilung der gefahrstoff- und tätigkeitsbedingten Gesundheitsgefährdungen und,

soweit im Einzelfall erforderlich, die Durchführung spezieller arbeitsmedizinischer Vorsorgeuntersuchungen nach Absatz 2.

(2) Für die Beschäftigten, bei denen der Bewertungsindex für die Isocyanat-Gesamtkonzentration über 1 ermittelt wurde oder ein regelmäßiger Hautkontakt nicht vermieden werden kann, muss der Arbeitgeber eine spezielle arbeitsmedizinische Vorsorgeuntersuchung veranlassen²³. Nähere Hinweise über den Untersuchungsumfang und die Beurteilung der Befunde finden sich in den Berufsgenossenschaftlichen Grundsätzen G 27 „Isocyanate“ und G 24 „Hauterkrankungen mit Ausnahme von Hautkrebs“.

²³ siehe Anhang Teil I der Verordnung zur arbeitsmedizinischen Vorsorge

Anlage 1 zu TRGS 430

Einstufung, Kennzeichnung und Arbeitsplatzgrenzwerte einiger Isocyanate

Stand der Information:

1. Einstufung: Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, Anhang VI, Tabelle 3.2 (<http://eur-lex.europa.eu/JOHtml.do?uri=OJ:L:2008:353:SOM:DE:HTML>)
2. Arbeitsplatzgrenzwerte: TRGS 900, Ausgabe: Januar 2006; zuletzt geändert und ergänzt: GMBI Nr. 12-14 S. 254 (27.3.2009)

Stoffidentität EG-Nr. CAS-Nr.	Einstufung	Arbeitsplatzgrenzwerte			
		mg/m ³	ml/m ³ (ppm)	Spitzenbe- grenzung	Bemerkungen
Aromatische Diisocyanate					
Diphenylmethan-4,4'- diisocyanat (4,4'-MDI) 202-966-0 101-68-8	Carc. Cat. 3; R40* Xn; R20-R48/20 Xi; R36/37/38 R42/43	0,05		1;=2=(l)	11, 12, Sa
Diphenylmethan-2,4'- diisocyanat (2,4'-MDI) 227-534-9 5873-54-1	Carc. Cat. 3; R40* Xn; R20-R48/20 Xi; R36/37/38 R42/43	0,05		1;=2=(l)	11, 12, Sa
Diphenylmethan-2,2'- diisocyanat (2,2'-MDI) 219-799-4 2536-05-2	Carc. Cat. 3; R40* Xn; R20-R48/20 Xi; R36/37/38 R42/43	0,05		1;=2=(l)	11, 12, Sa
Diphenylmethan- diisocyanat, Isomerengemisch (MDI) 247-714-0 26447-40-5	Carc. Cat. 3; R40* Xn; R20-R48/20 Xi; R36/37/38 R42/43				11,12, Sa Es gelten die AGW der Einzelisomere
Diphenylmethan- diisocyanat, Isomere und Homologe (p-MDI techn. MDI) - 9016-87-9	Hersteller- einstufung beachten (einatembare Frak- tion: Carc. Cat 3*)				Für den Zweikern-Anteil gelten die AGW der Einzelisomere (4,4'-MDI, 2,4'-MDI, 2,2'-MDI); für den Homologen-Anteil ist der EBW (Hersteller- angabe) heranzuziehen
Naphthylen-1,5- diisocyanat (NDI) 221-641-4 3173-72-6	Xn; R20 Xi; R36/37/38 R42 R52-53	0,05		1;=2=(l)	AGS, 11, 12, Sa
2,4-Diisocyanattoluol (2,4-TDI) 209-544-5 584-84-9	Carc. Cat. 3; R40 T+; R26 Xi; R36/37/38 R42/43 R52-53	0,035	0,005	1;=4=(l)	AGS, 12, Sa
2,6-Diisocyanattoluol (2,6-TDI) 202-039-0 91-08-7	Carc. Cat. 3; R40 T+; R26 Xi; R36/37/38 R42/43 R52-53	0,035	0,005	1;=4=(l)	AGS, 12, Sa
m-Diisocyanattoluol (1,3-) (2,4-/2,6-TDI) (m-TDI) 247-722-4 26471-62-5	Carc. Cat. 3; R40 T+; R26 Xi; R36/37/38 R42/43 R52-53				Für das 2,4-/2,6-TDI Isomerengemisch sind die AGW der Einzel- isomere 2,4-TDI bzw. 2,6-TDI heranzuziehen
Aliphatische Diisocyanate					
Hexamethylen-1,6- diisocyanat (HDI) 212-485-8 822-06-0	T; R23 Xi; R36/37/38 R42/43	0,035	0,005	1;=2=(l)	DFG, 12, Sa
2,2,4-Trimethylhexa- methylen-1,6-diisocyanat	T; R23 Xi; R36/37/38				Herstellerempfehlung beachten

Stoffidentität EG-Nr. CAS-Nr.	Einstufung	Arbeitsplatzgrenzwerte			
		mg/m ³	ml/m ³ (ppm)	Spitzenbe- grenzung	Bemerkungen
241-001-8 (TMDI) 16938-22-0	R42				
2,4,4-Trimethylhexa- methylen-1,6-diisocyanat 239-714-4 (TMDI) 15646-96-5	T; R23 Xi; R36/37/38 R42				Herstellerempfehlung beachten
1,3-Tetramethylxylylen- diisocyanat (m-TMXDI) 220-474-4 2778-42-9	Herstellereinstufung beachten				Herstellerempfehlung beachten
1,4-Tetramethylxylylen- diisocyanat (p-TMXDI) 220-473-9 2778-41-8	Herstellereinstufung beachten				Herstellerempfehlung beachten
Cycloaliphatische Diisocyanate					
3-Isocyanatmethyl-3,5,5- trimethylcyclohexyl- isocyanat (Isophorondiisocyanat) (IPDI) 223-861-6 4098-71-9	T; R23 Xi; R36/37/38 R42/43 N; R51-53	0,046	0,005	1;=2=(I)	DFG, 12, Sa
Dicyclohexylmethan-4,4'- diisocyanat (H ₁₂ MDI) 225-863-2 (PICM) 5124-30-1	T; R23 Xi; R36/37/38 R42/43	0,054			(Bearbeitungsliste zur TRGS 900) NL, H, 29, 36
2,5-(und 2,6-)Bis(isocya- natomethyl)-bicyclo[2.2.1] heptan (Norborendiisocya- nat) (NBDI) 411-280-2 -	T+; R26 Xn; R22 C; R34 R42/43 R52-53	0,045	0,005		AGS
Monoisocyanate					
Methylisocyanat MIC 210-866-3 624-83-9	F+; R12 Repr. Cat. 3; R63 T+; R26 T; R24/25 R42/43 Xi; R37/38-41	0,024	0,01	1(I)	DFG, H, 12
Phenylisocyanat Phi 203-137-6 103-71-9	Herstellereinstufung beachten	0,05	0,01	1(I)	AGS, 12, Sa
4-Toluensulfonylisocyanat 223-810-8 4083-64-1	R14 Xi; R36/37/38 R42				Herstellerempfehlung beachten

Bemerkungen TRGS 900: 11 (29): Summe aus Dampf und Aerosolen.
12 (36): Der Arbeitsplatzgrenzwert gilt in der Regel nur für die Monomeren.
Zur Beurteilung von Oligomeren oder Polymeren siehe TRGS 430
„Isocyanate“.
H: (hautresorptiv),
Sa: atemwegssensibilisierende Stoffe.

* Einstufung gemäß 1. Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (in Vorbereitung)

Anlage 2 zu TRGS 430

Messverfahren

Die messtechnische Überwachung von Isocyanaten in der Luft am Arbeitsplatz stellt hohe Anforderungen an Messplanung, Probenahme und Analytik. Zurückzuführen ist dies auf die hohe Reaktivität von Isocyanaten und die im ppb-Bereich liegenden Grenzwerte. In dieser TRGS wird nur ein Überblick gegeben²⁴.

2.1 Bestimmung des Bewertungsindex BI

(1) Die Bestimmung der TRIG (*Totalkonzentration Reaktiver Isocyanat-Gruppen*) dient der Abschätzung einer potentiellen Exposition durch Isocyanate an Arbeitsplätzen²⁵. Isocyanat-Monomere mit zwei oder mehreren NCO-Gruppen, Prepolymere und komplexe Gemische wechselnder Zusammensetzung, die während des Polymerisierungsprozesses entstehen können, finden bei der Bestimmung gleichermaßen Berücksichtigung, so dass auch Isocyanate ohne AGW erfasst werden. Der analytische Aufwand ist erheblich reduziert. Als Expositionsleitwert (ELW) wurde eine TRIG von 0,018 mg NCO/m³ festgelegt. Dieser Wert ist aus den Arbeitsplatzgrenzwerten (AGW) für monomere Diisocyanate nach der TRGS 402 als Summenmesswert so abgeleitet, dass bei Einhaltung des ELW die Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) eingehalten sind. Ist der ELW eingehalten, sind keine weiteren stoffspezifischen Analysen erforderlich. Im Falle einer Überschreitung des ELW müssen sich detailliertere Analysen anschließen. Der Bewertungsindex BI für die Gesamtexposition als Summenwert der reaktiven NCO-Gruppen berechnet sich dann nach

$$BI = C_{TRIG}/ELW.$$

(2) Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) bestehen für einige wichtige monomere Diisocyanate. Ist eine Belastung durch andere Isocyanate praktisch ausgeschlossen, (z. B. TDI-Systeme zur Herstellung von Weichschäumen) genügt häufig die Messung der Monomere. In solchen Fällen („monomerdominierte Systeme“) können die AGW direkt zur Beurteilung der Gesamtexposition durch Dämpfe und Rekondensationsaerosole herangezogen werden. Der Bewertungsindex für die Gesamtexposition berechnet sich dann nach:

$$BI_{AGW} = \sum C_i/AGW_i.$$

(3) Expositionsbeurteilungswert (EBW) und Aerosolpenetrationsfaktor (APF): Bei Lack- oder Klebstoffsystemen, die applikationsbedingt Aerosole bilden, stehen die polymeren Isocyanate im Vordergrund. Der Bewertungsindex BI für die Gesamtexposition berechnet sich dann als Summe von gasförmiger Dampf- sowie partikelförmiger Aerosolexposition.

$$BI = \sum C_i/AGW_i + C_{Poly} * APF/EBW$$

²⁴ Weitere Informationen siehe ISO/TR 17737:2007 „Guidelines for selecting analytical methods for sampling and analysing isocyanates in air“

²⁵ TRIG bezeichnet die Messgröße und C_{TRIG} die jeweils vorliegende Konzentration

(4) Der Expositionsbeurteilungswert (EBW) wird nach Nummer 2.3 bestimmt und berücksichtigt das geringere toxische Potential der dabei eingesetzten isocyanathaltigen Produkte. Fehlen Angaben zum EBW, ist im Sinne des Anwenders bei der Gefährdungsermittlung der Arbeitsplatzgrenzwert nach TRGS 900 für das entsprechende Monomer anzuwenden. Produkthersteller können auf den EBW des Rohstoffs zurückgreifen; werden mehrere Isocyanate im Produkt gemischt, gilt der gewichtete Mittelwert als EBW für die Gesamtmischung. Angaben zum NCO-Gehalt, dem Expositionsbeurteilungswert (siehe Anlage 2) und dem Polymergehalt werden vom Hersteller im Sicherheitsdatenblatt angegeben. Bei Zweikomponentensystemen kann das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten in der Regel aus dem technischen Merkblatt entnommen werden. Der Aerosolpenetrationsfaktor (APF) wird nach Nummer 2.4 bestimmt und ist eine rein physikalische Größe, die die Partikelgröße bei Spritzapplikationen und damit die Lungengängigkeit der auftretenden Aerosole berücksichtigt.

(5) Kurzzeitexpositionen: Zu den AGW liegen ergänzend Regelungen für 15-Minutenwerte sowie Momentanwerte vor. Die zur Messung von Kurzzeitexpositionen erforderlichen absoluten Nachweisgrenzen, Wandeffekte und eingeschränkte Kalibriermöglichkeiten können dazu führen, dass eine messtechnische Überprüfung dieser Werte nicht immer möglich ist. Die Messstrategie sollte daher alle Möglichkeiten ausschöpfen, die zur Überprüfung der Spitzenbegrenzung erforderlichen Nachweisgrenzen zu erreichen.

2.2 Probenahme und Messverfahren

(1) Sorptive Probenahme mit Derivatisierung: Während der Probenahme werden die Isocyanate mit einem sekundären Amin derivatisiert, das chromophore Gruppen besitzt. Die analytische Bestimmung erfolgt dann in der Regel mit HPLC. Es stehen unterschiedliche Derivatisierungsreagenzien zur Verfügung. Die Methode ist mit Einschränkungen bei polymeren Isocyanaten und Kurzzeitwerten für alle Isocyanate geeignet.

(2) Total Aerosol Mass Method (TAMM): Diese Methode zur Bestimmung von polymeren Isocyanaten und Aerosolen beim Spritzlackieren und verwandten Anwendungen beruht auf einer Staubmessung. Eine Obergrenze der Konzentration an Isocyanaten wird über die Rezeptur ermittelt. Die Methode ist nur anwendbar, wenn die gemessene Staubkonzentration die Bestimmungsgrenze des gewählten Verfahrens zur Staubprobenahme überschreitet.

(3) Gesamt-NCO (TRIG): Die Probenahme erfolgt wie unter Nummer 2.1 beschrieben. Nach erfolgter Identifizierung isocyanatstämmiger Peaks durch Vergleich der Chromatogramme des derivatisierten Einsatzmaterials mit dem Chromatogramm der Luftprobe und bekanntem NCO-Gehalt im Einsatzmaterial (z. B. durch Derivatisierung mit Dibutylamin und Titration des unverbrauchten Amins mit Salzsäure z. B. gegen Bromphenolblau) bestimmt, kann die Quantifizierung polymerer Isocyanate als Gesamt-NCO erfolgen.

(4) Direktanzeigende Messgeräte: Bei Papierbandgeräten (paper tape monitor) reagieren NCO-Gruppen mit einem imprägnierten Papierband zu einer farbigen Verbindung, die photometrisch bestimmt und als Konzentration angezeigt wird. Beim Ionenmobilitätsspektrometer (IMS) werden Isocyanate ionisiert und nach Durchwanderung eines elektrischen Feldes durch ihre charakteristische Flugzeit identifiziert. Für Isocyanate mit höherem Dampfdruck wie TDI sind beide Gerätetypen geeignet. Bei schwerflüchtigen Isocyanaten sind die Geräte in der Regel nur für orientierende Messungen und zur Suche von Leckagen geeignet.

2.3. Bestimmung des Expositionsbeurteilungswertes (EBW) für polymere Isocyanate

(1) Toxikologische Untersuchungen mit Polyisocyanat-Aerosolen vom HDI-Typ haben gezeigt, dass das Lungenreizpotenzial des Aerosols bestimmend für die Festlegung eines Beurteilungswertes ist. Wird die Reizschwelle unterschritten, wird auch das Auftreten von Entzündungsreaktionen und den damit verbundenen regenerativen Reaktionen verhindert (z. B. Fibrose oder Pneumonitis).

(2) Der Expositionsbeurteilungswert für Polyisocyanat-Aerosole berücksichtigt deren im Vergleich zu den monomeren Diisocyanaten geringere Wirkung im akuten Inhalationsversuch.^{26, 27} Basis für die Ableitung des EBW ist ein akuter Inhalationsversuch an der Ratte.

(3) Der Expositionsbeurteilungswert für die polymeren Aerosole kann folgende Werte annehmen:

1. Entspricht dem AGW des zugrundeliegenden monomeren Diisocyanats (zugleich Vorgabewert bei fehlender Angabe im SDB).
2. Entspricht $10 \cdot \text{AGW}$ des zugrundeliegenden monomeren Diisocyanats.
3. Ist $> 10 \cdot \text{AGW}$ des zugrundeliegenden monomeren Diisocyanats.

(4) Für Mischungen aus unterschiedlichen Polyisocyanaten, für deren Einzelkomponenten bereits EBW-Werte vorliegen, erfolgt die Festlegung des EBW durch eine arithmetisch gewichtete Mittelwertbildung unter Berücksichtigung der individuellen Massenanteile in der Mischung und des EBW der verwendeten Polyisocyanate.

²⁶ Jürgen Pauluhn: Pulmonary Irritant Potency of Polyisocyanate Aerosols in Rats: Comparative Assessment of Irritant Threshold Concentrations by Bronchoalveolar Lavage. J. Appl. Toxicol. 24, 231-247 (2004).

²⁷ L. Ma-Hock, A. O. Gamer, K. Deckardt, E. Leibold, B. van Ravenzwaay: Determination of pulmonary irritant threshold concentrations of hexamethylene-1,6-diisocyanate (HDI) prepolymers by bronchoalveolar lavage in acute rat inhalation studies according to TRGS 430. Food and Chemical Toxicology 45 (2007), 237-243.

2.4. Bestimmung des Aerosolpenetrationsfaktors (APF) für polymere Isocyanate

(1) Polymere Isocyanate liegen je nach Applikationsart in unterschiedlichen Aerosolgrößen vor. Je größer die durch die Applikation entstandenen Aerosolteilchen sind, desto geringer ist ihr Penetrationspotenzial in die Luftwege und Alveolen. Der Aerosolpenetrationsfaktor stellt das durch Untersuchungen am applikationsfähigen Lack-/Klebstoffsystem ermittelte Verhältnis der Penetrationsfähigkeit des Polyisocyanat-Aerosols in der Atemluft zum tatsächlich lungengängigen Anteil der polymeren Isocyanat-Aerosole dar. Er ist für jedes isocyanathaltige Produkt und jede Applikationsart getrennt zu ermitteln²⁸.

(2) Der Aerosolpenetrationsfaktor kann die Werte 1,0 / 0,4 / 0,2 annehmen.

Im Rahmen eines u. a. durch den HVBG geförderten Forschungsprojekts²⁹ wurden folgende APF ermittelt:

Applikationsverfahren	Einsatzmaterial	APF
Druckluft	alle Lacke alle Klebstoffe	1
HVLP	2K-Lacke	0,4
	2K-Wasserlacke	0,4
Airmix	2K-Lacke	0,4
	2K-Klebstoffe	0,2
Airless	Korrosionsschutz-Lacke (ohne Eisenglimmer)	0,2
	1K-Klebstoffe	0,2

Bei fehlenden Angaben zum Aerosolpenetrationsfaktor ist er gleich 1 zu setzen.

²⁸ Pauluhn J. and Mohr U:(2000). Inhalation studies in laboratory animals - current concepts and alternatives. Toxicological Pathology 28(5): 734-753

²⁹ Projekt-Nr. FFFF0219, Bestimmung des Aerosolpenetrationsfaktors APF. Fraunhofer Institut für Produktionstechnik und Automatisierung, Stuttgart. Gefördert durch: Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (HVBG), Industrie, Abschlußbericht vom 22.10.2003.