


Markierung „H“ bei chemischen Arbeitsstoffen — Was kann das bedeuten?

Joe Püringer
Allgemeine Unfallversicherungsanstalt
Wien
24.9.2016

www.auva.at



Vorgabe für „H“ in der österreichischen GKV:


§ 9 Abs. 4 Grenzwerteverordnung (GKV):

In der Stoffliste sind jene Arbeitsstoffe mit „H“ gekennzeichnet,

- die die äußere Haut leicht zu durchdringen vermögen
- **und** bei deren Verwendung **die Gefahr der Aufnahme durch die Haut daher wesentlich größer sein kann als durch Einatmung.**

Diese Kennzeichnung weist jedoch nicht auf eine eventuelle Hautreizungsgefahr hin.

www.auva.at



Stoffliste in der Grenzwerteverordnung (Ausschnitt)

Stoff	CAS	Grenzwert		H, S
		TMW		
		[ppm]	[mg/m ³]	
Aceton	[67-64-1]	500	1200	
Phenol	[108-95-2]	2	8	H
2-Aminoethanol	[141-43-5]	1	2,5	H, Sh
n-Butylacrylat	[141-32-2]	2	11	S
Phthalsäureanhydrid	[85-44-9]		1 E	Sa
p-tert-Butylphenol	[98-54-4]	0,08	0,5	H, Sh
Glutardialdehyd	[111-30-8]	0,05	0,2	Sah
2,3-Epoxypropan-1-ol	[556-52-5]	50	150	H, Sah

www.auva.at

Stoff	H, S
Aceton	
Phenol	H
n-Butylacrylat	S
2-Aminoethanol	H, Sh
Phthalsäureanhydrid	Sa
p-tert-Butylphenol	H, Sh
Glutardialdehyd	Sah
2,3-Epoxypropan-1-ol	H, Sah

H ... „hautresorptiv“


S ... überdurchschnittlich stark sensibilisierend


S ... ohne Spezifizierung

Sh ... Gefahr der Sensibilisierung der Haut

Sa ... Gefahr der Sensibilisierung der Atemwege

H und Sh stets auseinander halten !



www.auva.at



Ein „H“ – viele Bedeutungen

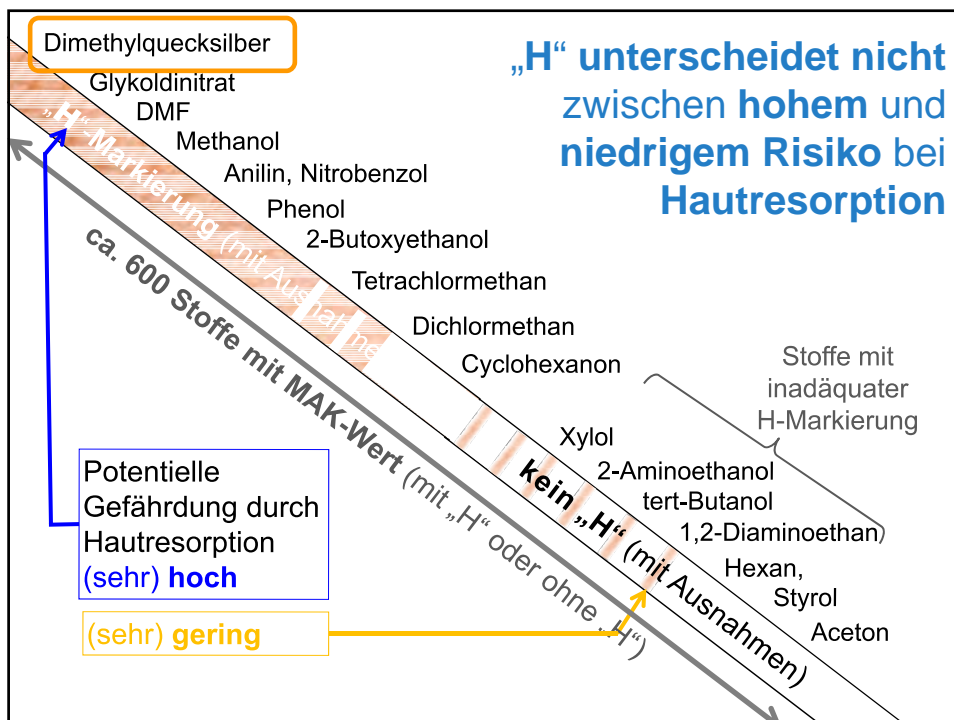
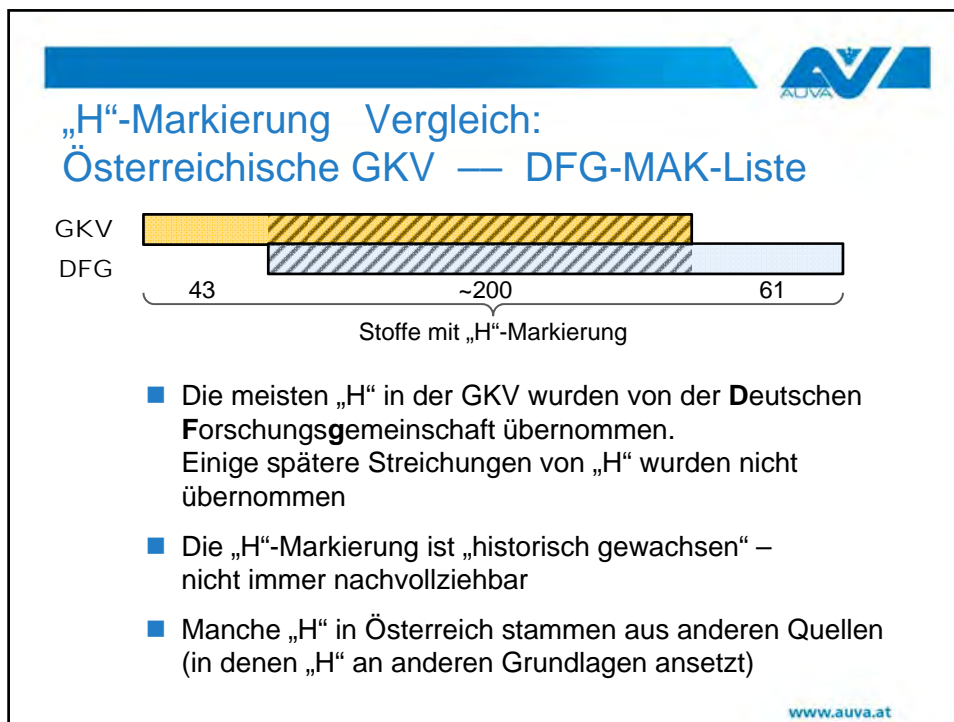
- „H“ 1958 in Deutschland eingeführt als „allgemeiner Hinweis“ auf potentiell gefährliche Hautaufnahme
Ausgehend von Berichten v.a. über Vergiftungen nach Hautkontakt (Insektizide, manche Industriechemikalien)
- Keine klare Abgrenzung oder Definition
- In weiteren Staaten übernommen und unterschiedlich verwendet


www.auva.at



Staat	Grundlage für „H“-Markierung („Skin Notation“)
Dänemark	“When known that the substance can be absorbed via skin”
Finnland	“Absorbed amounts and health risks cannot be evaluated only from air concentrations”
Norwegen	“Substances that can be taken up via skin”
Schweden	“Substances easily taken up by the body via skin”
Niederlande	“More than 10% contribution to total exposure...”
Deutschland (DFG bis 2014)	“MAK-Wert alleine schützt nicht vor gesundheitlichen Schäden”
USA (ACGIH)	“Potential significant contribution to overall exposure ...”
EU (SCOEL)	“Substantial contribution to total body burden”
Polen	Hautpermeation auch ohne systemisches Schädigungspotential

www.auva.at






„hautresorptiv – Ja/Nein“ ist für Gefährdungsbeurteilung (Evaluierung) nicht ausreichend

- Derzeit ist eine Hilfe für die Beurteilung der tatsächlichen Gefährdung nur aus der Literatur zugänglich (zB MAK-Begründungen)
- **(Halb-)Quantitative Angaben zur Relevanz der Hautresorption sind erforderlich.**
- Eine solche Angabe benötigt einen **Bezugspunkt:**
Gesamtdosis der schädigungslosen Stoffaufnahme in den Körper [in Milligramm pro Arbeitstag] = 100%
d.h. die **systemisch tolerable chronische No-effect Dosis** des jeweiligen Stoffs = 100%
- Beispiel: Xylol ... **2650 mg** Gesamtaufnahme/Arbeitstag


www.auva.at



Abgrenzung nach unten (DFG seit 2014)

- 56 Jahre nach „H“-Einführung legt sich DFG auf ein **konkretes Abschneidekriterium** für die Markierung mit „H“ fest.
- Die **durch die Haut** aufgenommene Dosis wird mit der systemisch tolerablen chronischen **No-effect Dosis** **verglichen:**
 - Anteil der **dermalen** Aufnahme $\geq 25\%$ → „H“
 - Anteil der **dermalen** Aufnahme $< 25\%$ → kein „H“
- Für eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse müssen **Expositionsbedingungen** (Hautfläche und Einwirkungszeit) festgelegt werden → nächste Folie
- Die Neuentscheidung über die „H“-Markierung erfolgt erst nach und nach bei der Überprüfung von MAK-Einträgen

www.auva.at




Expositionsbedingungen (für DFG-Kriterium)


- **2000 cm² Haut** (= beide Hände + beide Unterarme)
eine Stunde lang benetzt
d.h.: ~10% der Hautoberfläche werden
1 Stunde exponiert

Beide Hände + Unterarme
60 Minuten
(täglich)

- Wenn dabei **25% oder mehr** der tolerablen Gesamtaufnahme **dermal** in den Körper gelangt → „H“-Markierung
- Ein eher unrealistisches / in der Praxis kaum mögliches Szenario / Kontraproduktiv, weil inflationäres „H“ den Blick von den höheren Hautresorptionsrisiken ablenkt (Selbst das unzulässige Hände-Waschen mit LM dauert nur Minuten.)



www.auva.at



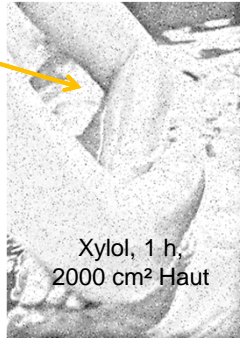
Konkret am Beispiel Xylol

- A Systemisch tolerable Aufnahmemenge (alle Expositionswege) gemäß DFG-MAK-Begründung = **2652 mg pro Arbeitstag**
- B Probandenstudien zeigen **dermale** Xylolaufnahme von 0,120 – 0,147 mg pro cm² und Stunde
→ **dermal aufgenommen** (2000 cm², 1 h)
= **240 – 294 mg**

→ A mit B vergleichen:
In 1 Stunde werden auf 2000 cm² **dermal 9 – 11%** der tolerablen Menge aufgenommen. = Weniger als 25%

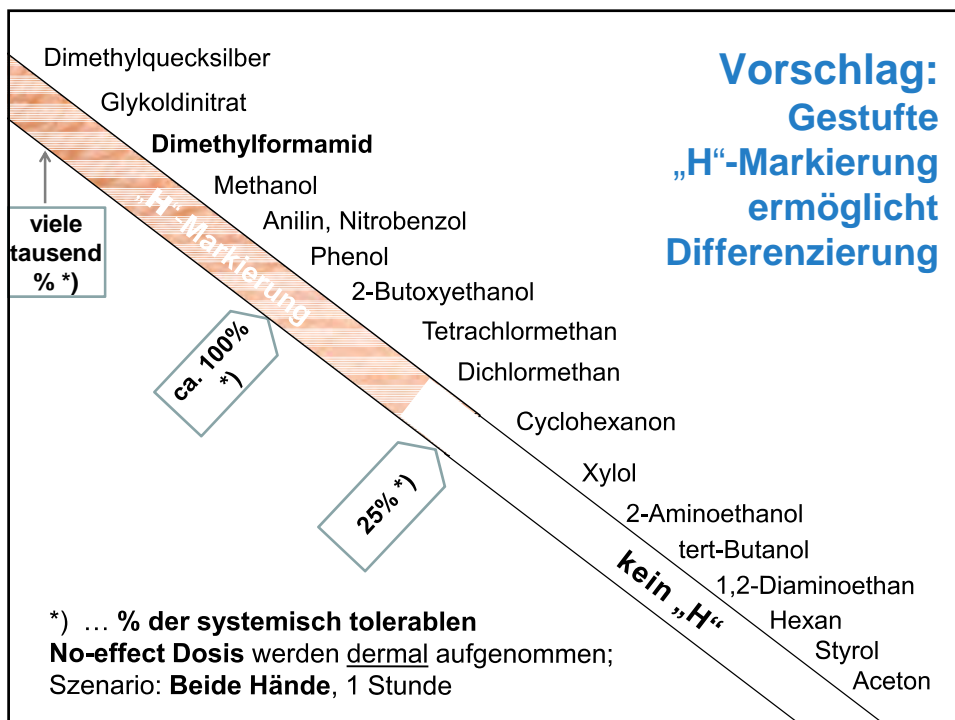
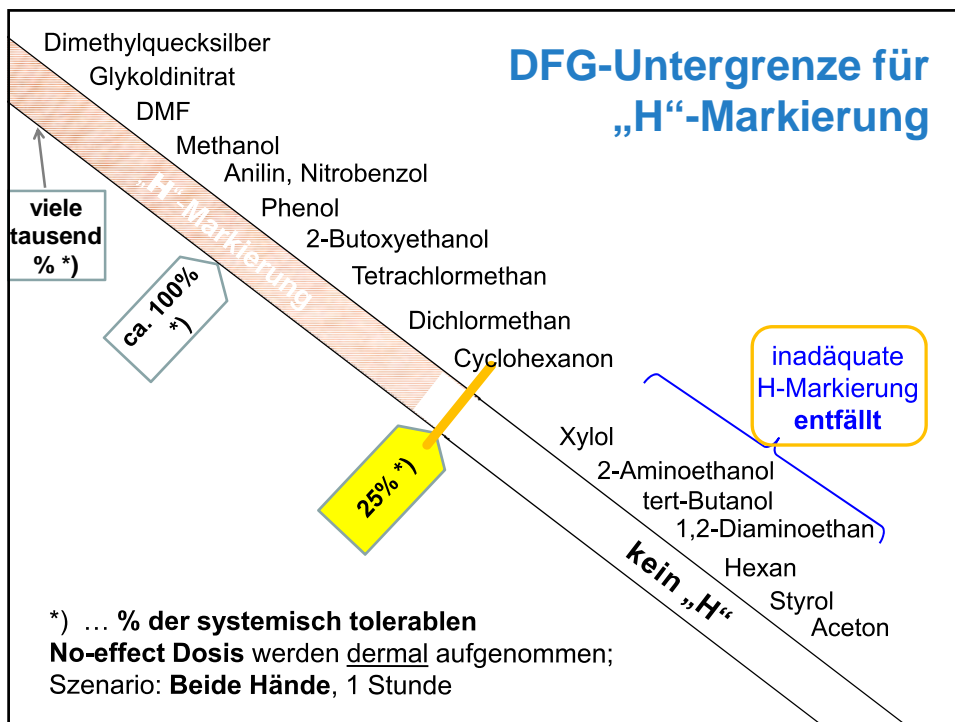
→ Dementsprechend wird von der DFG die „H“-Markierung Xylol entfernt.

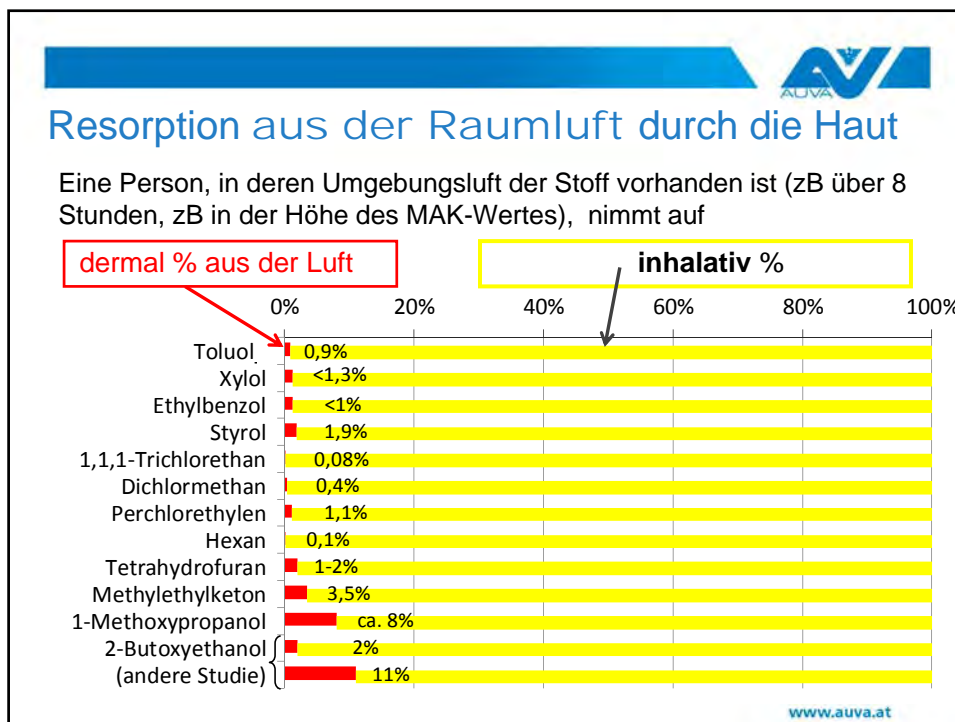
→ Auch beim österreichischen MAK-Wert weniger als 25% dermal Anteil.

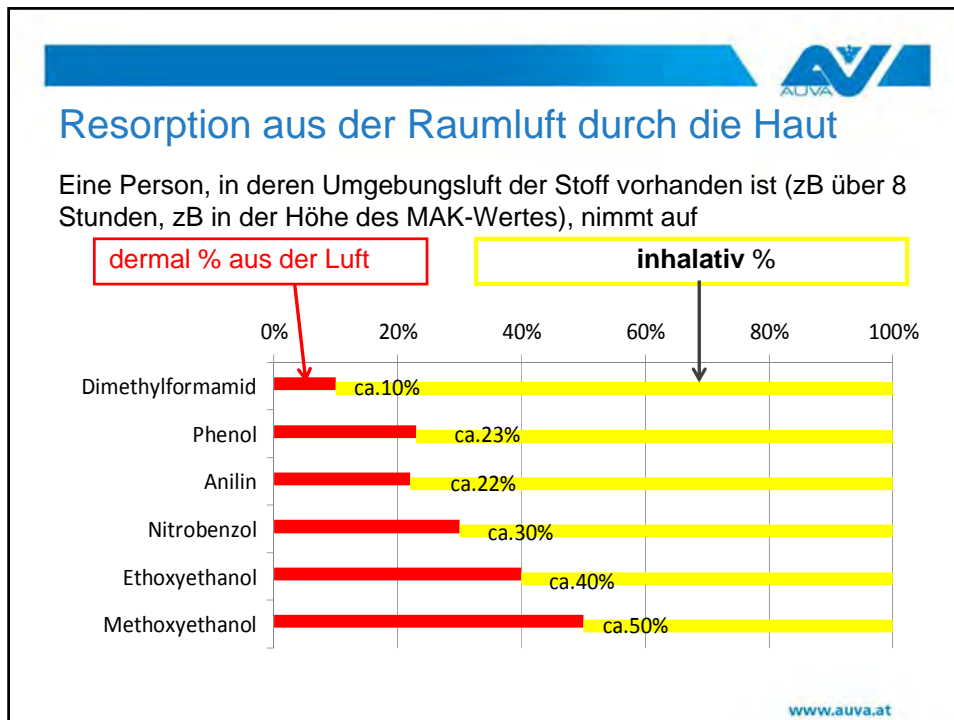


Xylol, 1 h,
2000 cm² Haut

www.auva.at








Wofür „H“? Was folgt aus „H“?

- „H“ in der Gefährdungsbeurteilung berücksichtigen →
- Für betriebliche Prävention zusätzliche Maßnahmen setzen; STOP-Prinzip beachten

Das „H“ der MAK-Liste bietet nur teilweise Info

- Zusätzliche Information aus chemikalienrechtlicher Kennzeichnung / **Sicherheitsdatenblatt** entnehmen:
Starke hautresorptive Gefährdung auch durch Stoffe mit den **H(azard)-Sätzen**
„H310 *Lebensgefahr bei Hautkontakt*“ bzw.
„H311 *Giftig bei Hautkontakt*“

www.auva.at




Bei Stoffgemischen:

- Hautpenetration in der Regel umso geringer, je geringer die Konzentration des problematischen Stoffs in der Lösung / Mischung ist.

Aber:

- Wenn das Lösungsmittel („Vehikel“) gut in die Haut eindringt, wird der in diesem gelöste Stoff mittransportiert:
Schleppeffekt durch das Vehikel, z.B. DMSO, Propylenglykol, DMF, wenn der Stoff in diesem löslich ist

www.auva.at



Gelegentliche Spritzer, die trotz Schutzmaßnahme passieren

Ausgangspunkt: Die arbeitstägliche Aufnahme der No-effect Dosis (Summe dermal + inhalativ) gilt als unschädlich.

- **Begrenzte Menge**
 - 1 Tropfen \approx 0,05 mL
 - ↔ Resorptionsdaten werden hingegen unter Überschuss-Bedingungen gemessen (steady state)
- **Kurzzeitig einwirkend**, wenn rasch entfernt (Unterweisung!)
 - Steady state Resorptionsrate wird nicht erreicht
- In der Regel **nicht okklusiv**
 - ↔ Resorptionsdaten werden hingegen fast immer unter okklusiven Bedingungen gemessen
- Spritzer eines flüchtigen Stoffes **verdunstet** größtenteils
 - z.B. zu 99% in ~30 Sekunden bei Dampfdruck \sim 100 mbar bei 20 °C, wie Ethylacetat, CCl₄, Methanol)

www.auva.at



Betriebliche Prävention 1

- Evaluierung: Das **Ausmaß** des Hautkontakts (Fläche, Häufigkeit und Intensität, einwirkende Stoffmenge und Konzentration) ist zu **ermitteln**. Dies insbesondere, bevor dem Arbeitgeber die Anordnung einer VGÜ-Untersuchung als gerechtfertigt (siehe § 49 Abs 1 ASchG, § 6a Abs 1 VGÜ) empfohlen wird. (ZAI-Erlass vom 20.5.2014)
- Hautkontakt mit gefährlichen Arbeitsstoffen muss immer **vermieden** und möglichst durch technische Maßnahmen verhindert werden (§ 43 ASchG)
- Technisch nicht vermeidbarer Hautkontakt erfordert geeignete PSA (vgl. § 12 PSA-V: Feuchtigkeit)
- Zufällige kurze Hautkontakte – **Spritzer** sind weitaus weniger bedenklich als großflächige / okklusive / längerdauernde Einwirkung auf die Haut
- Information und Unterweisung (Betriebsanweisungen) für Produktion – Instandhaltung – Reinigung
- Notfallmaßnahmen festlegen (Erste Hilfe, Notdusche...)


www.auva.at



Betriebliche Prävention 2

- Kontaminierte Haut sofort reinigen. (Abwischen ist zuwenig.)
Kontaminierte Kleidung sofort wechseln.
Liegt der hautresorptive Stoff gelöst vor, bewirkt das Verdunsten des Wassers/Lösemittels das Aufkonzentrieren und damit eine stärkere Penetration (→ Unterweisung)
- Reinigung zuerst kalt, da Wärme die Hautdurchblutung und damit die mögliche Resorption steigert.
- Ungeeignete oder schadhafte Schutzhandschuhe ausschließen (Okklusion, Hautquellung, ...)
- Unter Abwägung der Gefährdungen kann ein Verzicht auf Schutzhandschuhe geringer belasten als gelegentlicher, kleinflächiger kurzdauernder Hautkontakt mit sofort nachfolgender Reinigung. [DGAUM-Leitlinie]
- Vorschädigung, Entfettung etc. können die Hautpenetration erhöhen

www.auva.at




Was „H“ nicht bedeutet:

- „H“ weist nicht auf immunologische Prozesse hin, auch wenn diese über Hautkontakt initiiert werden sollten
- „H“ gibt keinen Hinweis auf eine hautreizende Wirkung
- „H“ hat nichts zu tun mit den **H(azard)**-Sätzen der Chemikalienkennzeichnung (z.B.: H301 „Giftig bei Verschlucken“)

„H“ bezieht sich ausschließlich auf die systemische Aufnahme durch die Haut.

„H“ sollte zum Nutzen der Gefährdungsbeurteilung differenziert werden, um für Fälle akzidentellen Hautkontaktes Risiko abschätzen und Schutzmaßnahmen priorisieren zu können.

www.auva.at



Quellen

- MAK-Begründungen
<http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/3527600418/topics>
- WHO-Report 235 „Dermal Absorption“
<http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/ehc235.pdf>
- DGAUM, Arbeitsmedizinische Leitlinie „Toxische Gefährdung durch Hautresorption“
http://www.awmf.org/uploads/tx_szleitlinien/002-0371_Toxische_Gef%C3%A4hrdung_durch_Hautresorption_2014-04.pdf
- DFG, Kriterien für die Vergabe der „H“-Markierung <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.mb0hmrkkrid0056/pdf>
- ABD, DDG, DGAUM (2014) Leitlinie: „Berufliche Hautmittel – Hautschutz, Hautpflege und Hautreinigung“: http://www.awmf.org/uploads/tx_szleitlinien/013-056l_S1_Berufliche_Hautmittel_2014-10.pdf

...

www.auva.at