

# Berufsbedingte Exposition gegenüber Epoxidharzen im Bausektor beim Anbringen von Bodenbelägen: von der Produktion der Harze bis zu deren Verarbeitung.



Master of Advanced Studies in Work & Health  
session 2009-2011

# Zum Thema

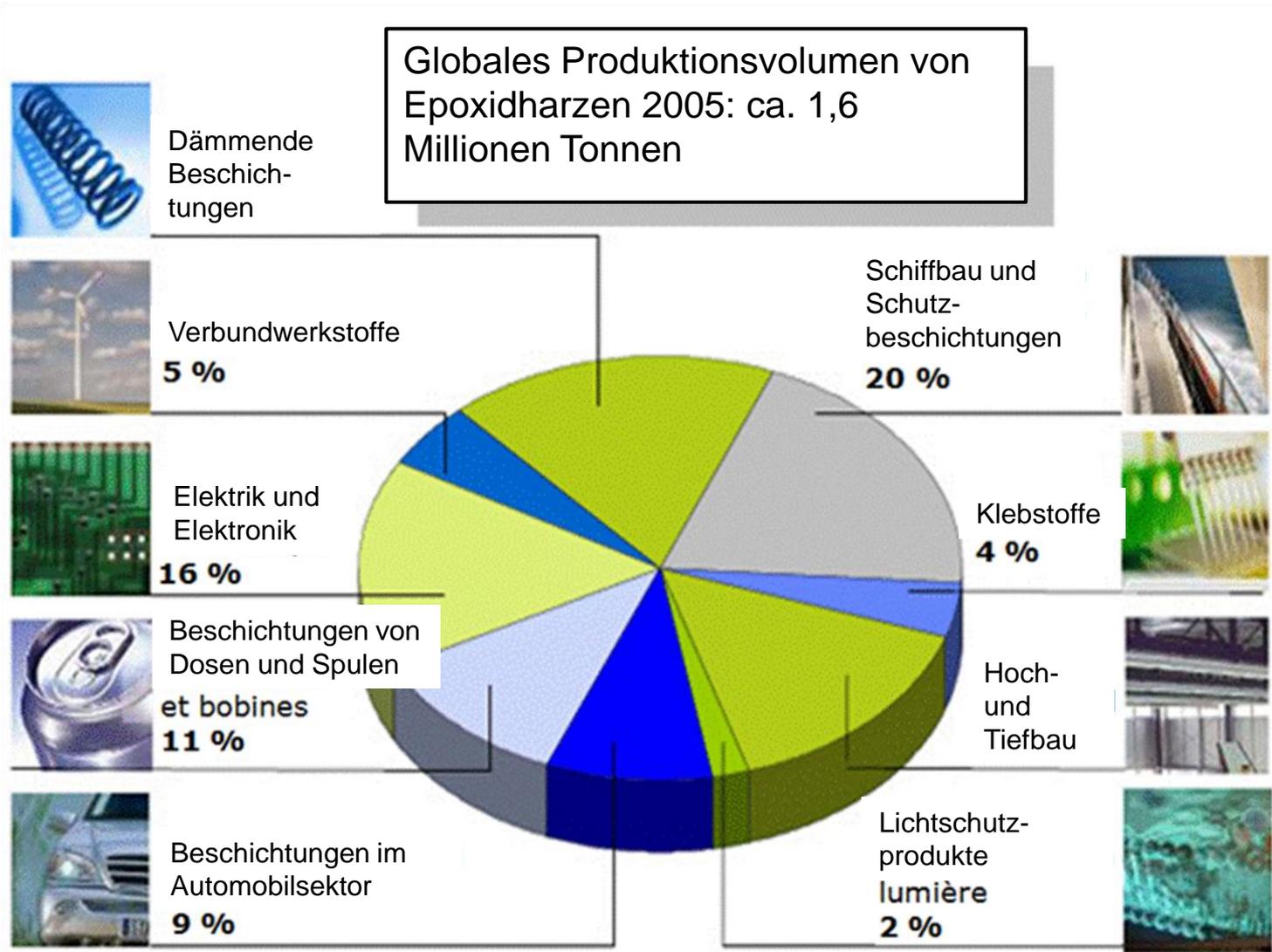


Die von Johannes Geier durchgeführte Studie hält fest, dass:

die Anzahl Fälle von Sensibilisierungen von Bauarbeitern aufgrund von Kontakten mit chromathaltigem Zement zwischen 1994 und 2008 um 14% abgenommen haben,

während für den gleichen Zeitraum eine Zunahme von Sensibilisierungen aufgrund von Expositionen gegenüber EP-Harzen um 4% festgestellt wurde.

# Zum Thema



Source : données fournies par l'industrie

# Zum Thema



Zwischen 1984 und 2008

**2'383** von der Suva anerkannte Fälle von Berufskrankheiten

**2'110** Fälle waren mit Hautproblemen verbunden

(darunter 1'168 akute Fälle von allergischer Dermatitis)



**180** Fälle betrafen Erkrankungen des Atemsystems.

# Zum Thema



Es ist ein besorgniserregendes Thema, von dem viele Arbeitnehmer betroffen sind. Aufgrund der immer weiter verbreiteten Verwendung von EP-Harzen scheinen die Fälle tendenziell zuzunehmen.

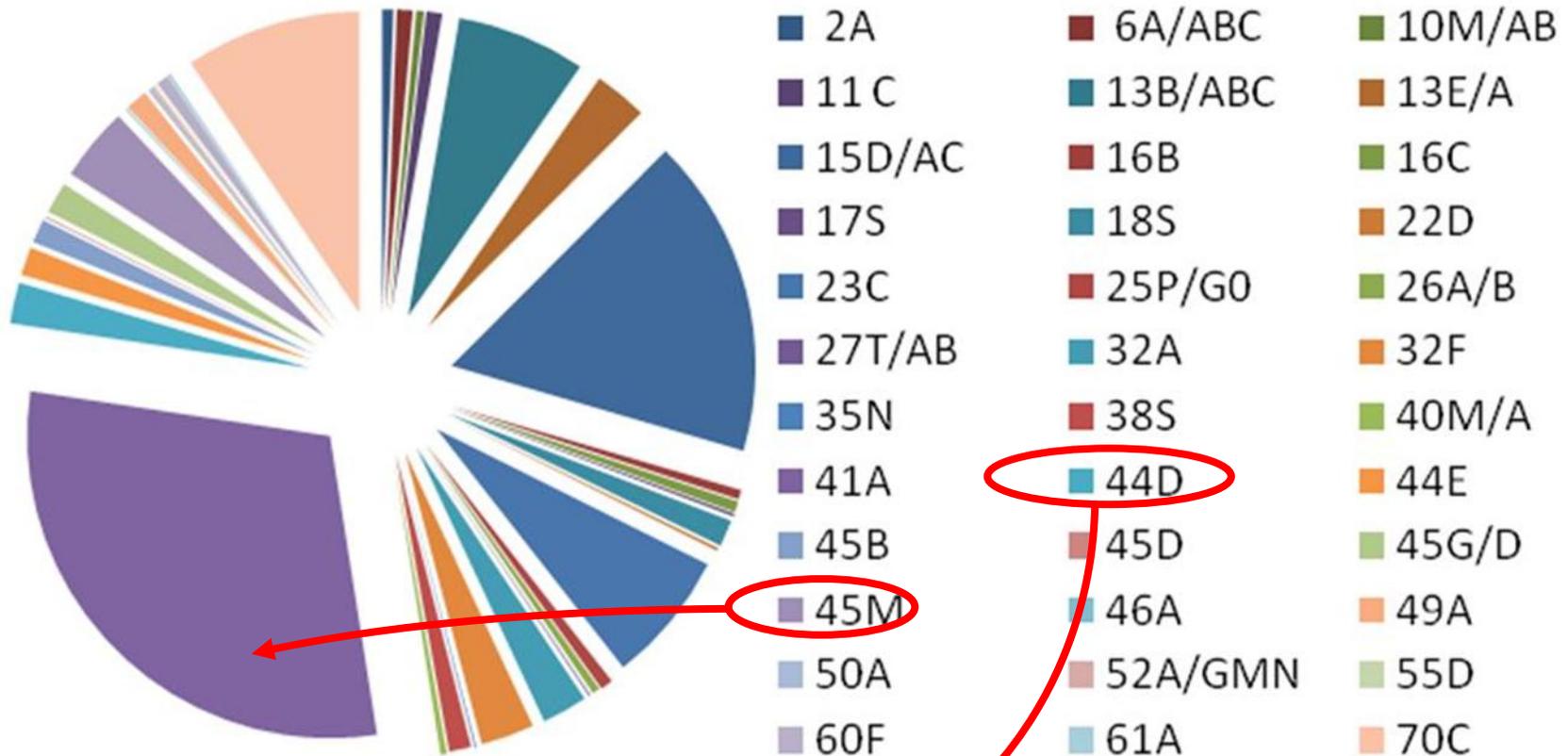
Personen mit Expositionen gegenüber EP-Harzen stammen aus verschiedensten Berufszweigen.

***In der Schweiz werden jeden Tag 4 Arbeitnehmer aufgrund einer problematischen Exposition gegenüber Epoxidharzen krankheitsbedingt arbeitsunfähig .***

# Zum Thema



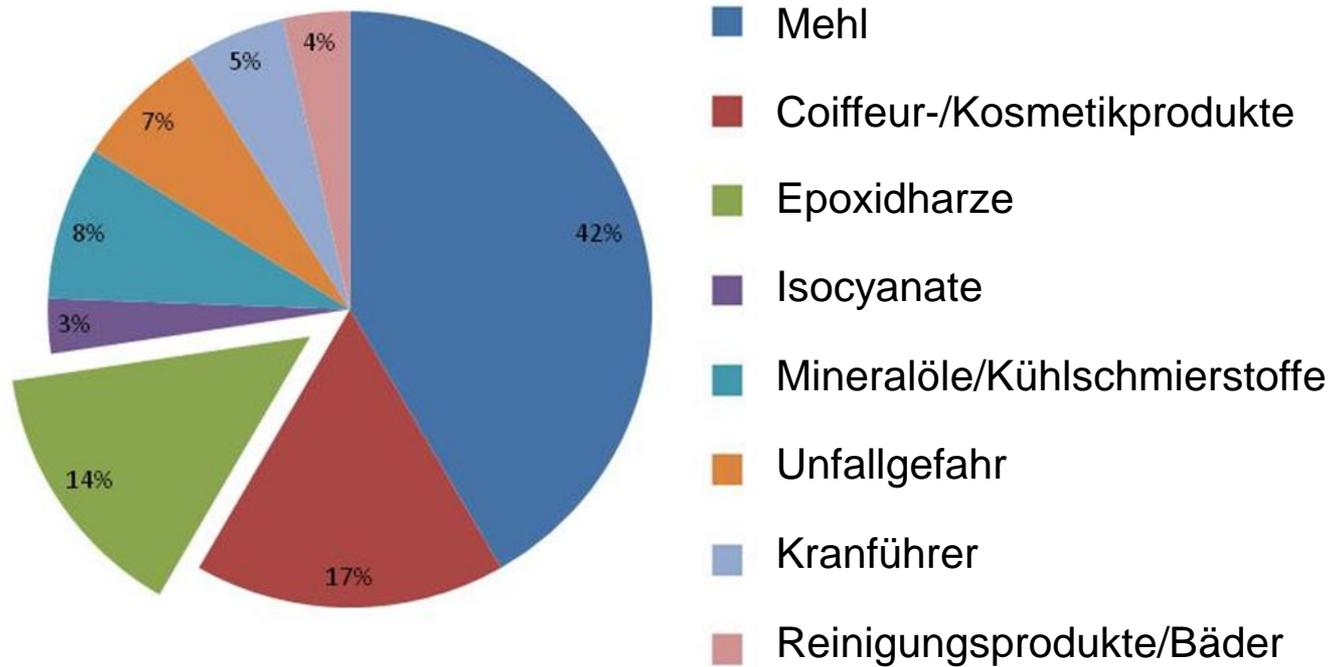
**Die Klasse 41A ist mit 355 Fällen eindeutig die am meisten betroffene Risikoklasse (Stand 01.05.2012, 148'485 Arbeiter aus 10'525 Betrieben)**



# Zum Thema

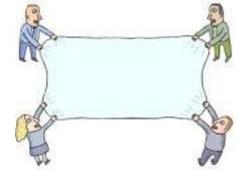


Gewisse Fälle von Berufskrankheiten führen zu einer NEV:



***24 NEV in der Schweiz aufgrund von Epoxidharzen im Jahr 2011 (von insgesamt 168 NEV)***

# Abgrenzung des Systems

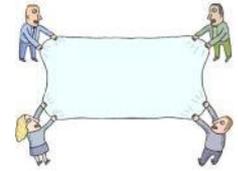


Produktion von EP-Harzen und Härtern

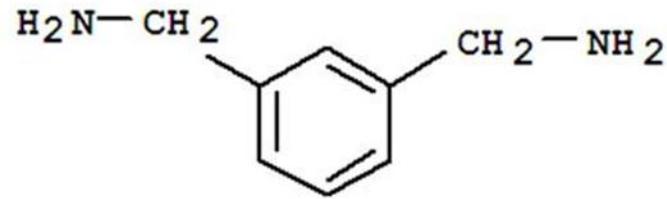
Zubereitung des einsatzbereiten Harzes

Anwendung der EP-Harze

# Abgrenzung des Systems



Substanzen



m-Xylole- $\alpha, \alpha'$ -Diamin

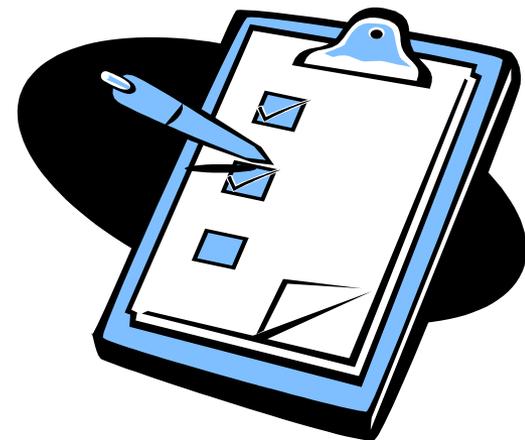
# Ermittlung der Expositionen



**6 Messkampagnen, vom 25.04.2012 bis 06.02.2013**

64 Entnahmen von Hautproben, 6 Substanzen gemessen

87 Entnahmen von Luftproben, davon 63 quantitativ, 8 Substanzen gemessen



# Homogene Expositions-Gruppen



***Hersteller***

***Mitarbeitende der Produktion***

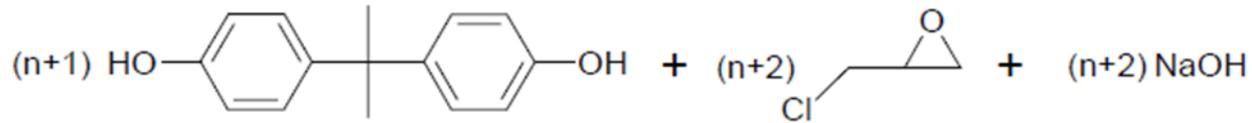
***Anwender - Entlüftungsrollen***

***(Talosche - Rolle)***

---

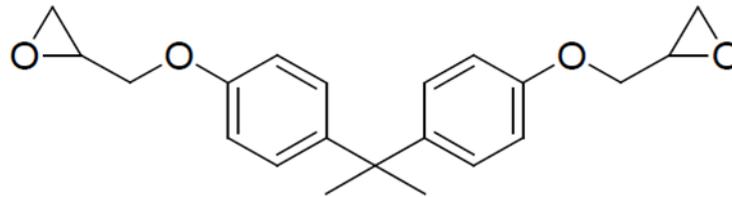
***Anwender und Hilfen (airless)***

# Herstellung eines Harzes



**BPA (Bisphenol-A)**

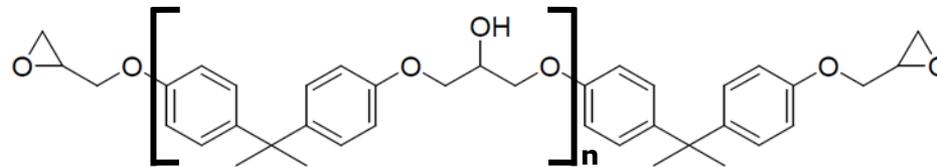
**ECH (Epichlorhydrin)**



Ari

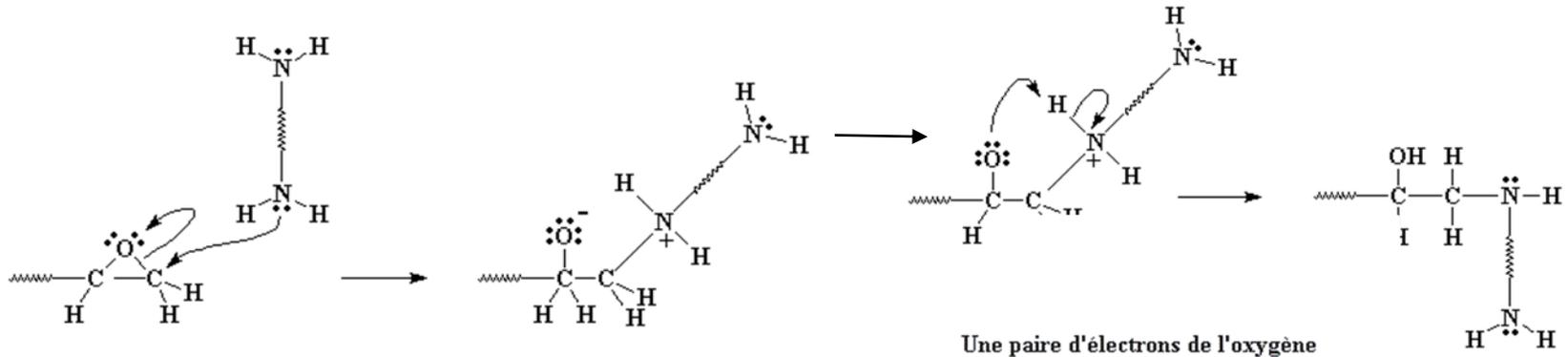
**Überschuss  
an ECH**

**DGEBA (Bisphenol-A-diglycidylether)**



**Epoxidharz**

# Vernetzungsreaktion

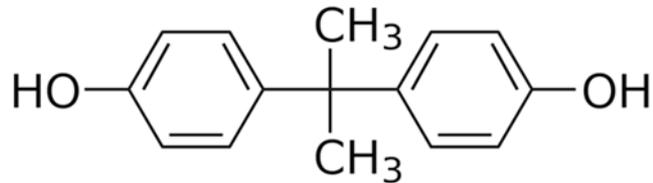


Reaktion zwischen einem Epoxid und einem Diamin

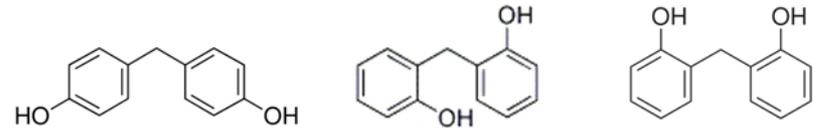
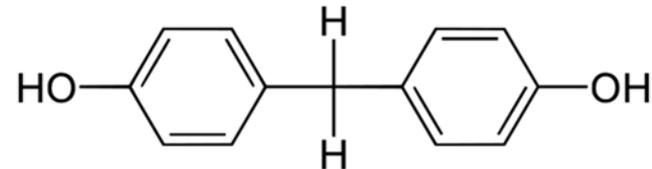
# Resultate



**BPA** (Bisphenol A)



**BPF** (Bisphenol F)



## Oberflächenentnahmen

Substanzen	Konzentration [µg / Tüchlein] (min - max)	Konzentration [µg / Mann] (min - max)	Erlaubte Tagesdosis [µg / Mann]	Anzahl Proben
BPA CAS : 80-05-7	<b>1.2 ± 2.1</b> (0.1 - 7.8)	<b>86 ± 147</b> (7 - 546)	3'500	14
BPA (CAS : 87139-40-0 )	<b>0.4 ± 0.5</b> (0.0 - 1.9)			14

# Resultate



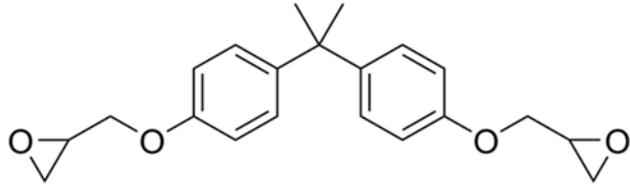
## Entnahme von Luftproben, Expositionsgruppe 1

Substanzen	Konzentration [ $\mu\text{g} / \text{m}^3$ ] ( <i>min - max</i> )	MAK- Werte [ $\text{mg} / \text{m}^3$ ]	Anzahl Messungen
BPA CAS : 80-05-7	--	5 i	6
BPA (CAS : 87139-40-0)	--	--	6

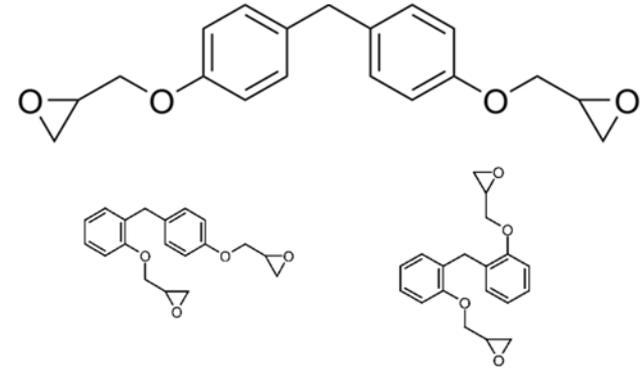
# Resultate



## DGEBA (Bisphenol-A-diglycidylether)



## DGEBF



## HDDGE

(1,6-Hexandiol-diglycidylether)

### Oberflächenentnahmen

Substanzen	Konzentration [µg / Tüchlein] (min - max)	Erlaubte Tagesdosis [µg / Mann]	Anzahl Proben
DGEBA CAS : 1675-54-3	<b>310 ± 790</b> (0.0 - 3'480)		20
DGEBF (CAS : 39817-09-9)	<b>0.5 ± 0.8</b> (0.0 - 2.1)		9
HDDGE (CAS : 16096-31-4)	<b>2'700 ± 6'000</b> (14 - 13'400)		5

# Resultate



## Entnahme von Luftproben, Expositionsgruppe 1

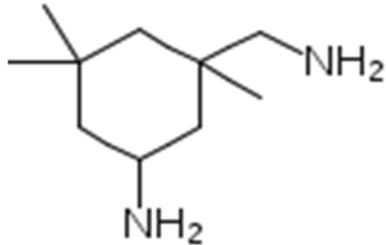
Substances	Konzentration [ $\mu\text{g}$ / Tüchlein] (min - max)	MAK-Werte [ $\mu\text{g}$ / $\text{m}^3$ ]	Anzahl Messungen
DGEBA CAS : 1675-54-3	--	--	6
DGEBF (CAS : 39817-09-9)	--	--	6
HDDGE (CAS : 16096-31-4)	<b>0.25 <math>\pm</math> 0.15</b> (0.14 - 0.35)	--	<b>DNEL : 440 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math></b> <b>DNEL : 4'900 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math></b>

**Die DNEL-Werte (Derived No-Effect Levels) stammen aus der GESTIS-Datenbank  
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA)**

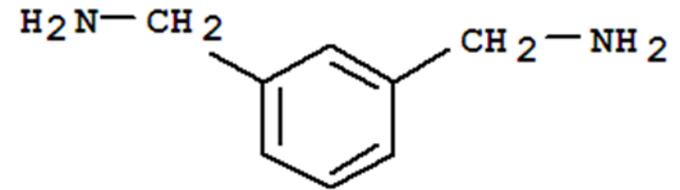
# Resultate



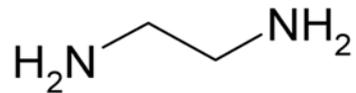
## Isophoroniamin



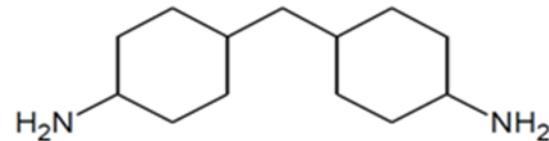
## m-Xylendiamin



## Ethylendiamin



## 4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin)



### Oberflächenentnahmen

Substanzen	Konzentration [µg / Tüchlein] (min - max)	Erlaubte Tagesdosis [µg / Mann]	Anzahl Proben
Isophorondiamin (CAS : 2855-13-2)	<b>240 ± 300</b> (29 - 451)		2

# Resultate



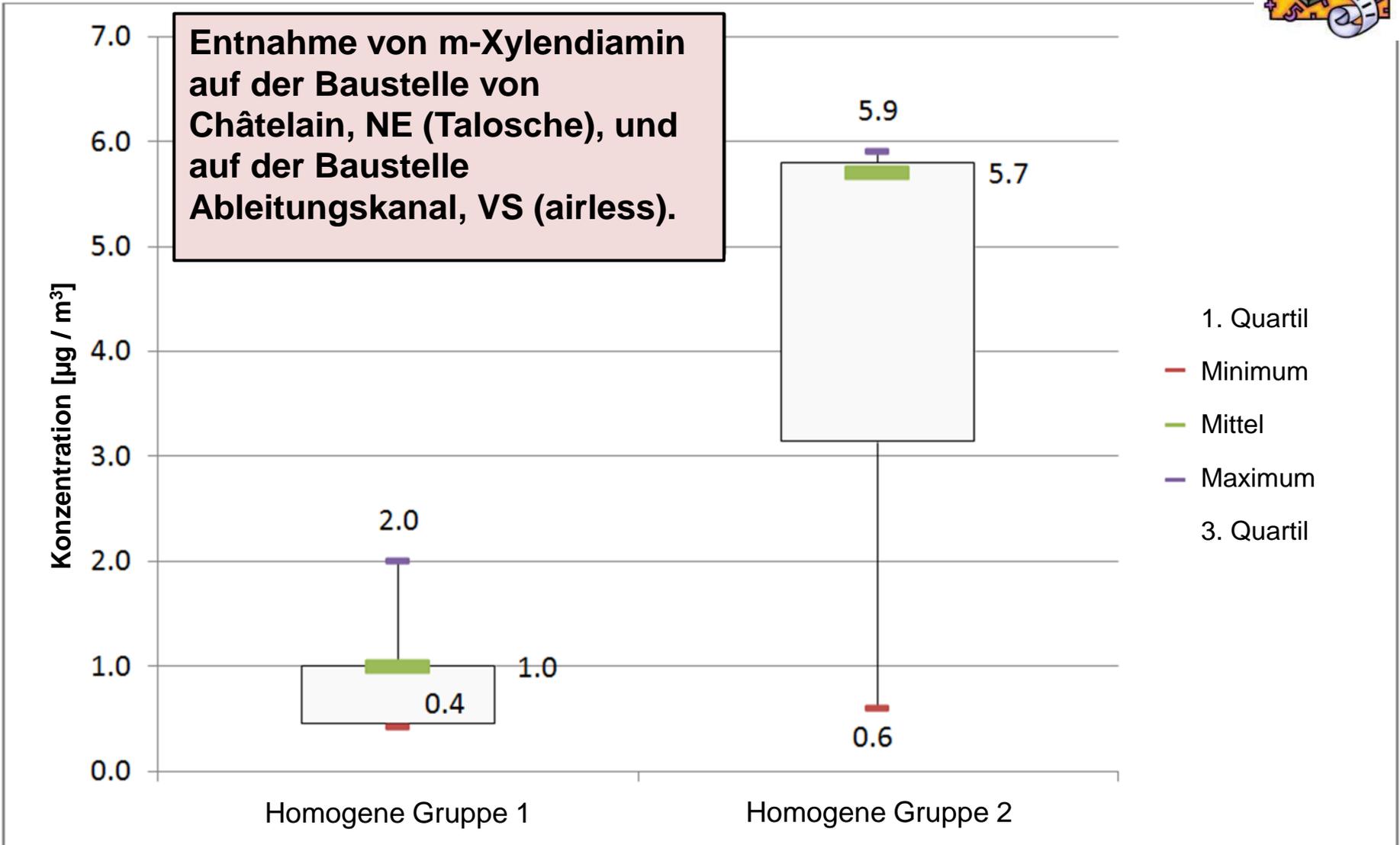
## Entnahme von Luftproben, Expositionsgruppe 1

Substanzen	Konzentration [µg / m <sup>3</sup> ] (min - max)	MAK- Werte [µg / m <sup>3</sup> ]	Anzahl Messungen
Isophorondiamin CAS : 2855-13-2	<b>5.8 ± 3.3</b> (0.0 - 12.6)	--	10
m-Xylendiamin CAS : 1477-55-0	<b>0.9 ± 0.4</b> (0.4 - 2.0)	100	19
Ethylendiamin CAS : 107-15-3	<b>4.6 ± 0.7</b> (4.2 - 5.7)	25'000	<b>DNEL : 25'000 µg/m<sup>3</sup></b>
4,4-Methylenbis(cyclohexylamin) CAS 1761-73-3	<b>9.8 ± 1.5</b> (9.0 - 12.0)	--	<b>DNEL : 500 µg/m<sup>3</sup></b>

## Entnahme von Luftproben, Expositionsgruppe 2

Substanzen	Konzentration [µg / m <sup>3</sup> ] (min - max)	MAK- Werte [µg / m <sup>3</sup> ]	Anzahl Messungen
m-Xylendiamin CAS : 1477-55-0	<b>4.1 ± 3.0</b> (0.6 - 5.9)	100	3

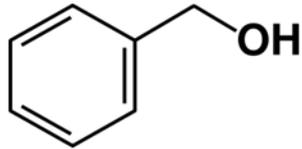
# Resultate



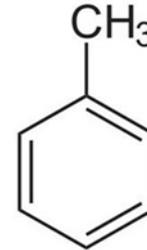
# Resultate



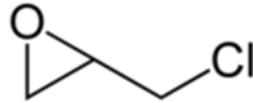
## Benzylalkohol



## Toluol



## Epichlorhydrin



Entnahme von Luftproben, Expositionsgruppe 1

Substanzen	Konzentration [ $\mu\text{g} / \text{m}^3$ ] (min - max)	MAK- Wert [ $\mu\text{g} / \text{m}^3$ ]	Anzahl Messungen
Benzylalkohol (CAS : 100-51-6)	<b>2'600 ± 2'300</b> (350 - 6'600)	5'000	<b>DNEL : 90'000 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math></b>
Toluol (CAS : 108-88-3)	<b>23'500 ± 30'000</b> (650 - 65'300)	190'000	<b>DNEL : 192'000 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math></b>
Epichlorhydrin (CAS : 106-89-8)	<b>56 ± 15</b> (42 - 84)	8'000	<b>DNEL : 1'520 <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math></b>

# Schlussfolgerungen



Die verschiedenen Beobachtungen haben aufgezeigt, dass die Hautkontakte innerhalb der selben Expositionsgruppe beträchtliche Unterschiede aufweisen.

Nur Betriebe, die regelmässig mit Epoxidharzen arbeiten, haben Fälle angemeldet, die sich als Berufskrankheiten erwiesen haben, die von der Suva anerkannt wurden.

Die Allergien scheinen nicht auf Luftexposition, sondern eher auf wiederholte Hautkontakte zurückzuführen sein.

# Schlussfolgerungen



Diese Studie konnte den oder die Wirkstoffe nicht ermitteln, deren problematische Exposition (> MAK-Wert oder anderer Grenzwert) direkt mit den beobachteten Erkrankungen in Korrelation zu bringen wären.

Die in den Arbeitssituationen gemessenen höheren Konzentrationen betreffen die Amine der Härter, die Reaktivverdünner in der Luft, die Dämpfe der Reinigungs-Lösungsmittel und DGEBA auf Oberflächen.

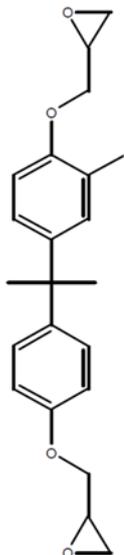
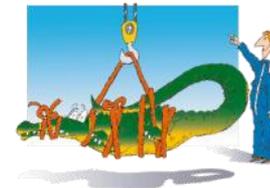
# Schlussfolgerungen



Mit Ausnahme der in den MAK-Begründungen der DFG publizierten Betrachtungen werden bis heute Isophorondiamin und m-Xylendiamin in der Liste der MAK-Werte in der Schweiz immer noch nicht als sensibilisierend eingestuft.

Die Resultate dieser Studie scheinen die Notwendigkeit zu belegen, die Aufnahme dieser Substanzen in die Kategorie der sensibilisierenden Stoffe in der Schweiz erneut zu überprüfen.

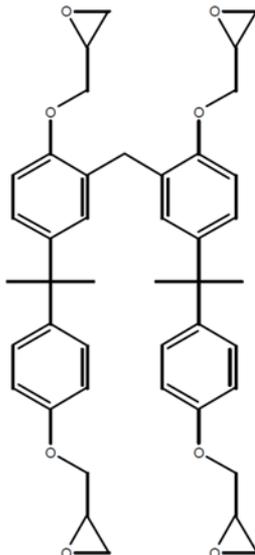
# Prävention (S)



Monomere



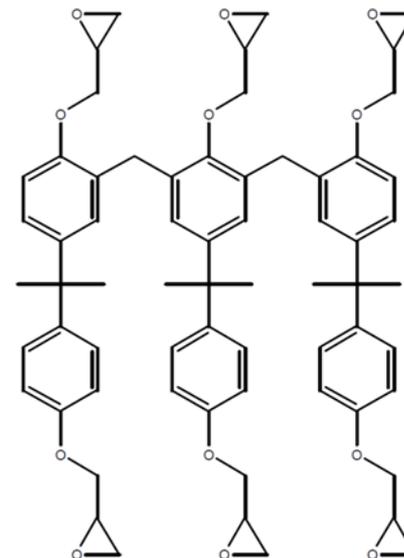
340 Da



Dimere



644 Da

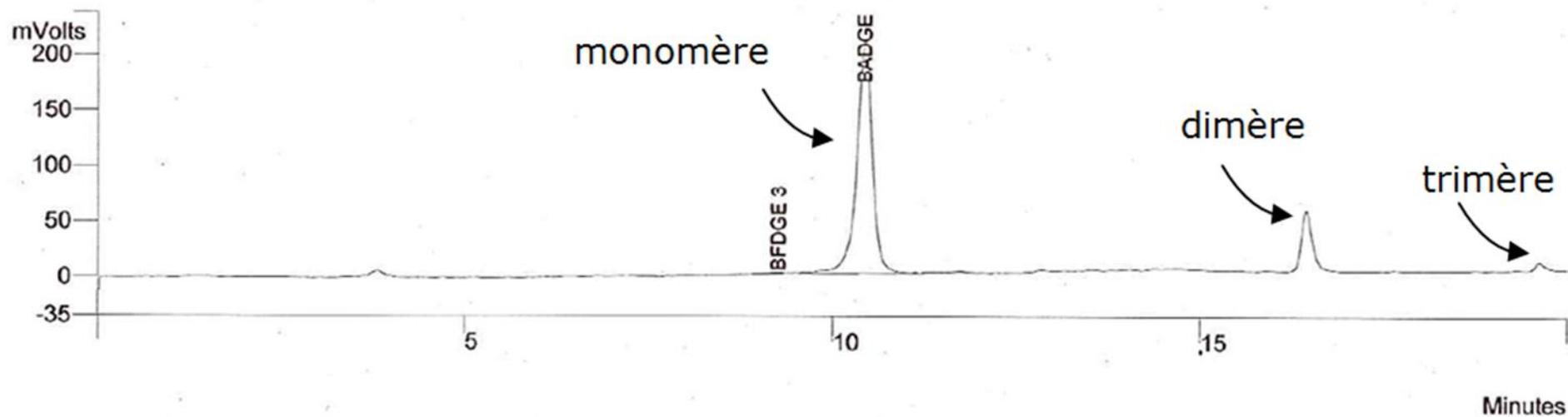


Trimere



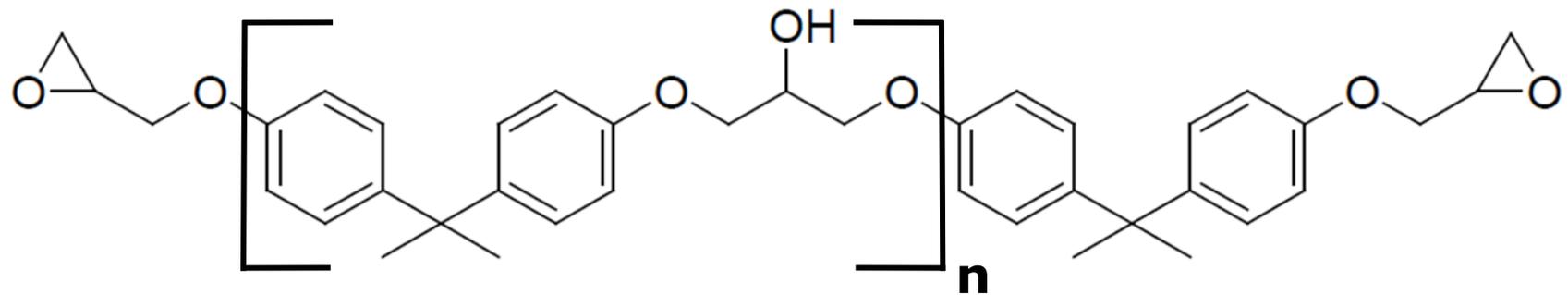
1044 Da

Data File: c:\star\data\2013\281.010, 011, 012 suva lausanne\permea 20.02.2013\araldite gy253 0,14.run  
 Channel: 1 = 1 RESULTS Calc Date: 22/02/2013 11:05:22  
 Sample ID: Araldite GY253 0,14 Times Calculated: 2  
 Operator (Inj): PB Calculation Method: c:\star\data\2013\281.010, 011, 012 suva  
 Injection Date: 22/02/2013 10:22:15 Instrument (Calc): Varian Star #1  
 Injection Method: c:\star\data\2013\281.010, 011, 012 suva Run Mode: Analysis  
 Run Time (min): 20.000 Peak Measurement: Peak Height  
 Workstation: HPLC\_PROSTAR Calculation Type: Percent  
 Instrument (Inj): Varian Star #1 Calibration Level: N/A  
 Verification Tolerance: N/A



Peak No	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Rel Ret Time	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes	Group
1	BFDGE 3	0.4747	9.262	0.219	1007	0.00	VP	0.0		0
2	BADGE	98.9200	10.440	-0.025	209885	0.00	BP	12.8		0
3		0.6053	11.735	0.000	1284	0.00	BB	11.2		0
<b>Totals</b>		<b>100.0000</b>		<b>0.194</b>	<b>212176</b>					

# Prävention (S)



$N > 2$

# Prävention (T)



- Lüften/belüften der Arbeitsplätze.
- Mischer mit reduzierter Geschwindigkeit einsetzen.

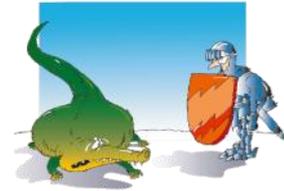


# Prävention (O)



- Sensibilisierung/Ausbildung zur korrekten Anwendung und Entfernung der Ausrüstung.
- Kampagnen zur Reinigung von Werkzeugen und Produktionsinstallationen durchführen.
- Überwachung von Behältern und Abfällen.
- Gegen das Händereinigen mit Lösungsmitteln vorgehen.

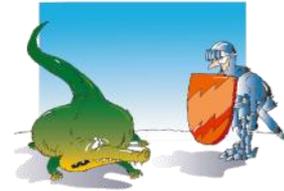
# Prävention (P)



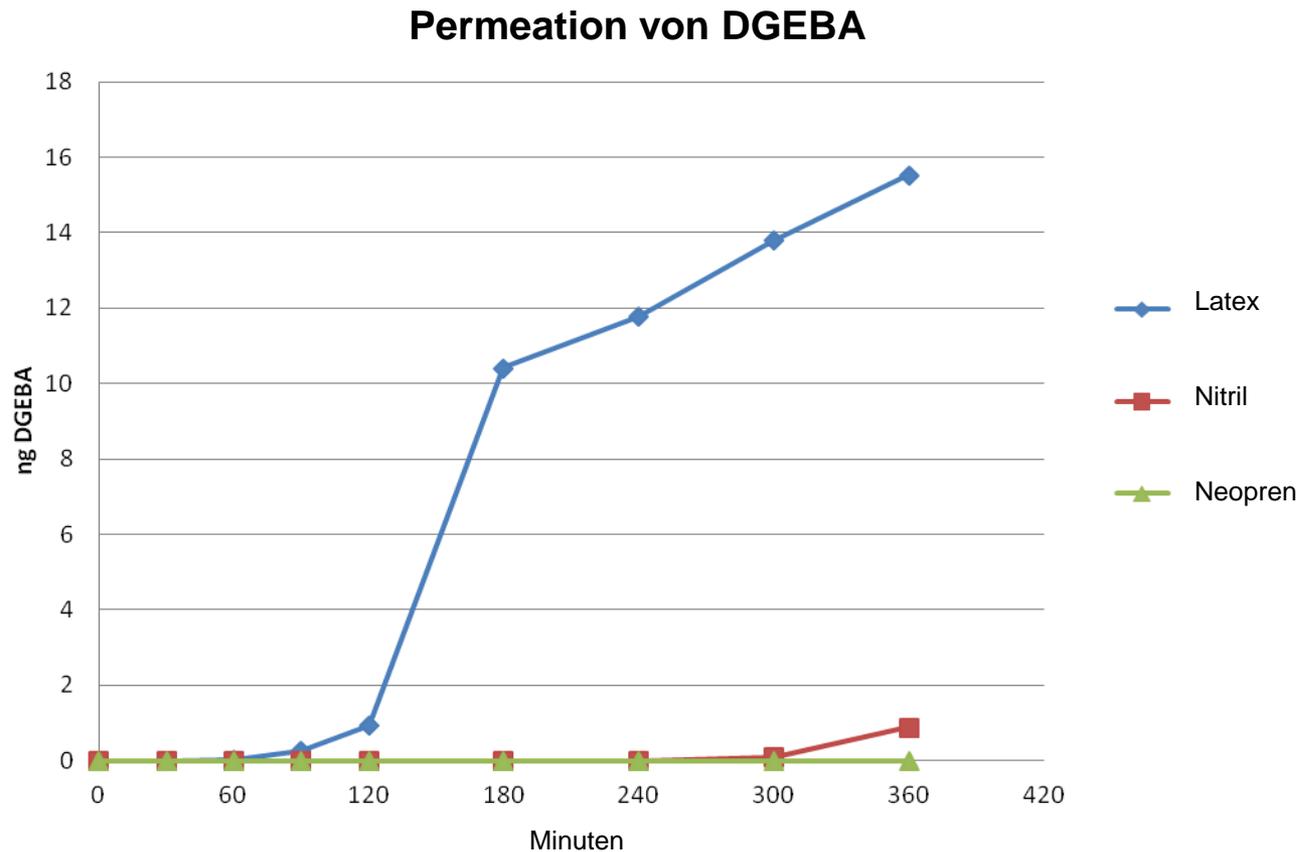
- Systematisch die angemessene PSA tragen.
- Systematisch bei Mischvorgängen eine Schutzmaske tragen.
- Vor dem Essen und Trinken immer die Hände waschen. Diese Bemerkung gilt auch für das Rauchen.



# Prävention (P)



- Zum Reinigen von Werkzeugen sind angemessene Handschuhe anzuziehen.



# Ausblick

Einen methodologischen Führer zuhanden der Arbeitshygieniker ausarbeiten:

- Festlegung der Exposition durch Einatmen gegenüber Aminen und Reaktivverdünnern.
- Beurteilung der Exposition gegenüber Begleitsubstanzen (Lösungsmittel).
- Allfälliger Verzicht auf Beurteilung der Luftexposition gegenüber bestimmten Substanzen.
- Festlegung einer metrologischen Strategie zur Beurteilung von Oberflächenexpositionen gegenüber DGEBA.

