

H.-J. Schubert<sup>1</sup>  
M. Butz<sup>2</sup>  
M. Reymann<sup>3</sup>  
U. Schumacher<sup>4</sup>  
H. Heise<sup>5</sup>  
K. Nimmrich<sup>3</sup>  
G. Weiß<sup>6</sup>

## Aktuelles zur Epoxidharzallergie

### Topics of Contact Allergy to Epoxy Resins

Originalarbeit

#### Zusammenfassung

In Thüringen haben seit 1997 die berufsbedingten Ekzeme durch Epoxidharze das Ekzem durch Alkalichromate vom Platz 1 der ursächlichen Allergene bei BK 5101 verdrängt. Die Betroffenen kommen zu einem Drittel aus Bauberufen, zu einem Drittel aus der Kunststoffverarbeitung und zu einem weiteren Drittel aus vielen anderen Berufszweigen. Seit dem Jahr 2000 ist eine starke Zunahme der Epoxidharzekzeme zu beobachten, überwiegend aus der Produktion von Rotorblättern für Windkraftanlagen. Es handelt sich vor allem um Laminierer und Tränker. 22 von 74 Fällen wurden ausführlich untersucht und mit einer speziellen Epoxidharz-Reihe getestet. In 13 von 16 Fällen mit Kontaktallergie auf Epoxidharz vom Diglycidylether-Bisphenol A-Typ (DGEBA) wurden Kreuzreaktionen auf Epoxidharz vom Diglycidylether-Bisphenol F-Typ (DGEBF) beobachtet, jedoch nie auf cycloaliphatisches Epoxidharz. Wir sahen jedoch auch einen Fall von isolierter Allergie auf DGEBF. 2 Fälle mit positiven Reaktionen auf 4,4'-Diaminodiphenylmethan (MDA) werden als Kreuzreaktionen auf das im Härter enthaltene 4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin) erklärt. Außerdem fanden wir zweimal eine konkomitierende Kontaktallergie auf Phenylglycidylether, einmal auf p-tert-Butylphenylglycidylether und einmal auf Ethylendiamindihydrochlorid. 4 Probanden litten an ekzematizierter Irritationsdermatose und Glasfaserdermatitis ohne Allergie. Es werden Vorschläge zur Prävention diskutiert.

#### Abstract

Since 1997 in Thuringia occupational contact dermatitis to epoxy resins has pushed away contact dermatitis to chromate from top one position. One third of stricken persons has jobs in the construction industries, one third in processing of plastics and another third in many different occupational branches. Since 2000 allergic contact dermatitis to epoxy resins has remarkably increased, first of all in rotor blade construction for wind turbines. Most of the patients there are epoxy-laminators and impregnators of epoxy laminate. 22 of 74 cases have been carefully examined and patch tested with a special work linked epoxy resin series. 13 of 16 cases of contact allergy to epoxy resin based on diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) cross-reacted to epoxy resin based on diglycidyl ether of bisphenol F (DGEBF), but never to cycloaliphatic epoxy resin. 2 cases positive to 4,4'-diaminodiphenylmethane (MDA) can be interpreted as cross reactions to 4,4'-methylenebis(cyclohexylamine), a component of a hardener used. Moreover we found concomitant reactions to phenyl glycidyl ether (2), p-tert.butylphenyl glycidyl ether (1) and ethylene diamine (1) and a single allergy to DGEBF only. 4 patients were suffering from irritant contact dermatitis combined with glass fibre dermatitis. Proposals for prevention are discussed.

143

#### Institutsangaben

<sup>1</sup> Beratender Hautarzt

<sup>2</sup> Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften, Sankt Augustin, Zentrales Informationssystem der gesetzlichen Unfallversicherung ZIGUV

<sup>3</sup> Verwaltungs-Berufsgenossenschaft, Bezirksverwaltung Erfurt

<sup>4</sup> Amt für Arbeitsschutz Gera

<sup>5</sup> Hautarztpraxis Rostock

<sup>6</sup> Süddeutsche Metall-Berufsgenossenschaft, Bezirksverwaltung Erfurt

#### Korrespondenzadresse

Prof. Dr. med. H.-J. Schubert · Orionstraße 28 · 99092 Erfurt

#### Bibliografie

Akt Dermatol 2004; 30: 143–148 © Georg Thieme Verlag KG Stuttgart · New York · DOI 10.1055/s-2004-814510  
ISSN 0340-2541

Dieses Dokument wurde zum persönlichen Gebrauch heruntergeladen. Vervielfältigung nur mit Zustimmung des Verlages.

## Einleitung

Epoxidharze (EH) wurden 1938 von P. Castan zum Patent angemeldet und werden seit etwa 1948 industriell produziert und technisch angewandt. Die großtechnische Herstellung von Glasfasern (1935), Kohlenstofffasern (1959) und Aramidfasern (1971) erschloss neue Einsatzmöglichkeiten in Form von Faserverbundwerkstoffen für den Bau von Booten, Schiffen, Flugzeugen, Raumfahrttechnik, Sportgeräten und Rotorblättern für Windkraftanlagen sowie andere Hohlkörper.

Aufgrund ihrer hervorragenden technischen Eigenschaften werden EH in zunehmender Menge in immer neuen Bereichen eingesetzt, sowohl im Handwerk, als auch in der Industrie, in der Lebensmittelwirtschaft und Medizin. Das liegt an ihrer Modifizierbarkeit, ihren exzellenten mechanischen und elektrisch-isolierenden Eigenschaften sowie ihrer außerordentlichen chemischen Beständigkeit. Ihre Applikation ist selbst unter einfachen Arbeitsverhältnissen, unter ungünstigen Temperaturen und Feuchtigkeitsbedingungen als Kleb-, Gieß- und Faserverbundharz möglich. Ausgehärtet erfüllen sie alle Anforderungen der Lebensmittel- und Trinkwasserhygiene sowie der Umweltverträglichkeit, d. h. sie sind inert. So lange der Aushärtungsprozess noch nicht abgeschlossen ist, gehen von den EH-Monomeren und Oligomeren und anderen Einzelsubstanzen eines EH-Systems bis zu einem Molekulargewicht von ca. 1000 Dalton Gesundheitsgefahren für die Haut und die Schleimhäute aus. Dabei gilt, je kleiner das Molekulargewicht ist, desto größer ist die Gefahr einer Sensibilisierung [8, 34].

Erste Fälle von allergischem Kontaktekzem auf EH wurden um 1954 publiziert [2, 23, 36, 37]. Schon damals wurden auch nicht-allergische Hautentzündungen (toxisch-irritative Dermatitis) durch die haut- und schleimhautreizenden, zum Teil hochalkalischen aminischen Härter und durch reaktive Verdüner und Lösemittel in den EH-Systemen beobachtet. Auch EH können neben ihren allergenen Eigenschaften primär hautreizend sein, besonders solche mit niedrigem Molekulargewicht. Sie verdampfen jedoch im Gegensatz zu den Härtern (Polyamine, Polyamide, Anhydride) und Lösemitteln so gut wie nicht. Letztere sind aufgrund ihrer Flüchtigkeit die Ursache der nicht seltenen aerogenen Gesichtszündungen und aerogenen Kontaktekzeme [7]. Sie können auch Konjunktivitis, Rhinitis, Bronchitis und Übelkeit hervorrufen [11, 21, 23, 35]. Irritative Hautschäden durch Härter und reaktive Verdüner, mechanische Mikroläsionen durch Glasfasern an Laminierarbeitsplätzen oder beim Schneiden, Fräsen und Schleifen von glasfaserhaltigen Werkstoffen (Glasfaserdermatitis) sowie Exsikkationsschäden durch das bei Laminierarbeiten als Reinigungsmittel verwendete Azeton erleichtert das Eindringen von Allergenen in die Haut und fördern die Sensibilisierung. Das allergische EH-Ekzem ist daher in vielen Fällen ein so genanntes 2-Phasen-Ekzem. Die 1. Phase ist eine Irritationsdermatose, auf die sich die Kontaktallergie als 2. Phase aufpropft [37].

In der Anfangszeit der EH-Anwendung erkrankten je nach Arbeitsbedingungen innerhalb von 3 Wochen bis 6 Monaten 50 bis 80% der Exponierten [16, 18, 37]. Trotz frühzeitiger Empfehlungen zur Prävention [19] und des Austausches stark reizender polyaminischer Härter gegen Versamide und andere MIP-hardner (minimal irritant power) haben die EH als Ursache von be-

rufsbedingten Ekzemen international und in Deutschland eine Spitzenposition erobert und verdrängen die bisher führenden allergenen Alkalichromate [13, 17]. Eine Analyse der Ursachen bzw. der gefährdenden Tätigkeiten und Berufe ist deshalb dringend geboten.

## Material und Methoden

Zur Beurteilung der Inzidenz und des Stellenwertes der berufsbedingten EH-Allergie wurden die Angaben der Berufskrankheiten-Dokumentation (BK-DOK) des Zentralen Informationssystems der gesetzlichen Unfallversicherung (ZIGUV) der Jahre 1999 bis 2002 und die im Freistaat Thüringen in den Jahren 1997 bis 2002 als berufsbedingte Hauterkrankungen durch EH und Alkalichromate vom Gewerbeärztlichen Dienst bearbeiteten Fälle herangezogen.

Analysiert wurden außerdem alle 91 in den Jahren 2000 bis 2002 aus Thüringen an die Bezirksverwaltungen Erfurt der Süddeutschen Metall-Berufsgenossenschaft und der Verwaltungs-Berufsgenossenschaft gemeldeten Verdachtsfälle von EH-Ekzem anhand der Hautarztberichte, Epikutantestprotokolle und ergänzender hautärztlicher Berichte. 22 dieser Probanden wurden vom Erstautor begutachtet. Dabei wurden neben der Standardreihe der Deutschen Kontaktallergie-Gruppe (DKG) alle derzeit kommerziell erhältlichen Bestandteile von EH-Systemen sowie 12 selbst hergestellte Testzubereitungen aus industriell genutzten EH-Systemen unter Beachtung der entsprechenden Leitlinien [31] epikutan getestet (Tab. 2). Die Ablesungen erfolgten 2 und 3 Tage nach Anlage der Tests. Als positiv wurden nur „1 + bis 3+“-Reaktionen bewertet. Außerdem wurden von uns die Arbeitsabläufe, die Expositionsbedingungen und der Hautschutz in einem Ausbildungsbetrieb für Faserverbundtechniker und in zwei Rotorflügelwerken studiert und kritisch ausgewertet.

## Ergebnisse

### Epidemiologie

Nach der Berufskrankheiten-Dokumentation (BK-DOK) wurden in den Jahren 1999 und 2000 in Deutschland 238 Fälle von EH-verursachten Hauterkrankungen, 5 toxische Atemwegserkrankungen und 1 allergische Atemwegserkrankung als Berufskrankheiten (BK Nr. 5101, 4302 und 4301) anerkannt. Im Jahre 2001 waren es 208 und 2002 sogar 275 als BK anerkannte Hauterkrankungen durch EH. Das scheint jedoch nur die Spitze des Eisberges zu sein. So treten viele Erkrankungen bei ungelerten Arbeitnehmern in der Probezeit und bei so genannten ABM-Kräften auf. Und die meisten Erkrankungen heilen nach Beendigung der Exposition problemlos ab. Nur wer die Arbeit verträgt, wird in ein festes Arbeitsverhältnis übernommen. Nicht wenige Arbeitnehmer sind Leiharbeiter. Sie werden bei einer Hauterkrankung meist sofort innerbetrieblich umgesetzt, und das Ekzem heilt dann rasch ab. In diesen Fällen erfolgt nicht immer eine Meldung an die zuständige Berufsgenossenschaft oder an die für den medizinischen Arbeitsschutz zuständige Stelle (Hautarztbericht, Ärztliche und Betriebliche Anzeige über eine Berufskrankheit). Eine Anzeige erfolgt meist nur dann, wenn eine schwere oder wiederholt rückfällige Hauterkrankung vorliegt (Bestandteil der

Tab. 1 Berufe bei berufsbedingten Epoxidharzeczemen im Zeitraum 1997 – 2002 in Thüringen

Tätigkeit	Anzahl
Kunststoffverarbeiter	44
Maurer	13
Fliesenleger	11
Elektrogeräte-, Elektroteilemontierer	8
Estrich-, Terrazzoleger	6
Isolierer, Abdichter	5
Maler, Lackierer (Ausbau)	5
Raumausstatter	5
sonstige Holzgerätebauer, Sportgerätebauer	5
Hilfsarbeiter ohne nähere Tätigkeitsangabe	4
Betonbauer	2
Drahtverformer, -verarbeiter	2
Feinmechaniker	2
Glasbearbeiter, Glasveredler	2
Rohrinstallateur	2
Schlosser ohne nähere Angabe	2
Schweißer, Brennschneider	2
sonstiger Montierer oder Montierehelfer	2
Bauhilfsarbeiter, allgemein	1
Baumaschinenführer	1
Bautechniker	1
Elektrogerätebauer	1
Emailierer, Feuerverzinker u. a. M. oberfl. veredler	1
Feinblechner	1
Holzaufbereiter	1
Holzwarenmacher	1
Ingenieur des Maschinen- und Fahrzeugbaus	1
Metallverformer, andere spanende Tätigkeit	1
Milch-, Fettverarbeiter	1
Modelltischler, Formentischler	1
Rohrnetzbauer, Rohrschlosser	1
sonstiger Bauhilfsarbeiter, Bauhelfer	1
sonstiger Mechaniker	1
Sprechstundenhelfer	1
Steinbearbeiter	1
Straßenbauer	1
Techniker des Elektrofachs	1
Tischler	1
Warenmaler, -lackierer	1

Definition der BK 5101 durch den Gesetzgeber), ein Hautfacharzt aufgesucht wird, der Betroffene eine Schadensregulierung anstrebt oder andere Institutionen um Hilfe anspricht (Arbeitsamt, Landesversicherungsanstalt u. a.).

Von den 483 berufsbedingten Hauterkrankungen durch EH-Systeme in Deutschland der Jahre 2001 und 2002 entfielen 117 auf Bauberufe (24,2%), davon waren 51 Fliesen- und Estrichleger, 61 Maler und Lackierer (12,6%). 111 waren Kunststoffverarbeiter (23%) und der Rest von 53 Fällen entstammt anderen Berufen und Berufsgruppen. Die Elektroindustrie und Elektronik, die noch vor 30 Jahren ein Risikobereich für EH-Ekzeme waren, trugen nur 10 Fälle zur Gesamtzahl bei. Im Jahre 2001 stellten die Kunststoffverarbeiter 10,1% aller EH-Ekzeme, ein Jahr später bereits 32,7%! Das zeigt einerseits die aktuellen epidemiologischen

Tab. 2 Epikutantestergebnisse bei 22 Verdachtsfällen von Epoxidharzallergie

Testsubstanz	Testkonz.	Anzahl pos. Reaktionen
Epoxidharz (Araldit MY 740) <sup>1</sup>	1, % v	16
Bisphenol-F-Epoxidharz <sup>2</sup>	0,5 % v	13
Cycloalipathisches Epoxidharz <sup>3</sup>	0,5 % v	0
Bisphenol A	1 % v	0
Phenol-Formaldehydharz (Novolac)	5 % v	0
4-tetr. Butylphenol	1 % v	0
Benzylalkohol	1 % v	0
Butylglycidylether	0,25 % v	0
Cresylglycidylether	0,25 % v	0
Phenylglycidylether	0,25 % v	2
p-tert. Butylphenylglycidylether	0,25 % v	1
Monoethanolamin	2 % v	0
Diethanolamin	2 % v	0
Triethanolamin	2,5 % v	0
Diethylentriamin	0,5 % v	0
Triethylentetramin	0,5 % v	0
Ethylendiamindihydrochlorid	1 % v	1
Isophorondiamin	0,5 % v	0
Methenamin	1 % v	0
Dimethylaminopropylamin	1 % w	0
4,4'-Diaminodiphenylmethan	0,5 % v	2
Diphenylmethan-4,4'-diisozyanat	1 % v	0
Trennmittel, paraffinhaltig	1 % v	0
4 Epoxidharze aus der Produktion <sup>2</sup>	0,5 % v	14
6 Härter aus der Produktion <sup>2</sup>	1 % v	1 <sup>4</sup>

<sup>1</sup> HERMAL, <sup>2</sup> Structural Polymer Systems Ltd., <sup>3</sup> Chemotechnique Diagnostics, <sup>4</sup> enthält Bisphenol-A-Epoxidharz, v = Vaselinum album, w = Wasser.

Schwerpunkte und andererseits die Vielfalt der Einsatzgebiete von EH heute.

### Eigene Beobachtungen

In Thüringen ist die Zahl der jährlich als Berufskrankheit anerkannten EH-Ekzeme von 1997 bis 2001 von 5 auf 30 Fälle angestiegen. Das Chromatekzem ist dagegen im gleichen Zeitraum von 8 auf 1 Fall zurückgegangen (Abb. 1). Die in diesem Zeitraum als BK anerkannten 74 EH-Erkrankungen der Haut entfallen zu je einem Drittel auf Bauberufe und Kunststoffverarbeiter. Der Rest verteilt sich auf diverse andere Berufsgruppen (Tab. 1, Abb. 2). Die an EH-Ekzem erkrankten Kunststoffverarbeiter kommen fast ausschließlich aus der Rotorblatfertigung für Windkraftanlagen. Nach unseren Beobachtungen gibt es in diesen wenigen Spezialbetrieben und vor allem in den diesen angeschlossenen Ausbildungseinrichtungen seit dem Jahr 2000 eine hohe Inzidenz von Neuerkrankungen an EH-Ekzemen und assoziierten Beschwerden. Im Freistaat Thüringen wurden vom Januar 2000 bis Ende Dezember 2002 vom Gewerbeärztlichen Dienst 92 BK-Verfahren bearbeitet, in denen als Ursache der Hauterkrankung eine berufsbedingte EH-Exposition angeschuldigt worden ist. Im gleichen Zeitraum wurden aus einem einzigen Rotorblattwerk der zuständigen Berufsgenossenschaft 74 Verdachtsfälle angezeigt! Ähnliche Beobachtungen wurden in letzter Zeit aus gleichartigen Produktionsstätten veröffentlicht [10,20,24,27]. Die reale Inzidenz ist jedoch auch bei uns wesentlich höher als

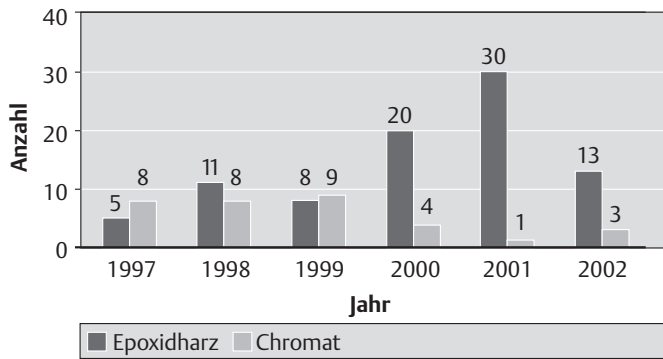


Abb. 1 Entwicklung der zur Anerkennung als Berufskrankheit empfohlenen Epoxidharz- und Chromatallergien von 1997 bis 2002.

die offiziell erfasste. So sind während dreimonatiger Ausbildungslehrgänge für den Beruf des Faserverbundtechnikers von 188 langzeitarbeitslosen Teilnehmern mindestens 67 (35,6%) an arbeitsbedingten Hauterscheinungen erkrankt und haben deshalb das Ausbildungsziel und eine Übernahme in die Rotorblattfertigung nicht erreicht. Die Expositionszeiten betragen bis zum Ekzembeginn 11 Tage bis 8 Wochen, durchschnittlich 28 Tage. Bei den 61 erkrankten festangestellten Laminierern des Stammbetriebes lag die Expositionszeit zwischen 5 Monaten und 1 Jahr. Vom Januar 2000 bis Dezember 2002 ist etwa die Hälfte aller Exponierten erkrankt und deshalb ausgeschieden. Auffällig ist der große Anteil von Atopikern (30%) und von Personen mit so genannter empfindlicher Haut (18%) unter den Erkrankten. 20% hatten außerdem eine Glasfaserdermatitis vom Zuschneiden von Glasfilamentgewebe und vom Schleifen fertiger EH-Laminat-Körper.

### Exposition und Ekzemlokalisation

Bei 91 Erkrankten waren in 83% die Handgelenke und Unterarme, in 81% das Gesicht, der Hals und das Dekolletée, in 33% die Hände, Unterarme und das Gesicht sowie in 23% die Ober- und Unterschenkel betroffen. Diese unterschiedlichen Lokalisationen sind die Folge unterschiedlicher Arbeits- und Verhaltensweisen der Exponierten. Die Hände sind durch das Tragen von Schutzhandschuhen am besten geschützt. EH gelangen nur bei Beschädigungen dieser Handschuhe, bei zu langer Tragezeit derselben

unter Missachtung der Durchbruchzeit und bei sekundärer Kontamination der bloßen Hände über verschmutzte Türklinken und die Arbeitskleidung beim Umziehen auf diese. Die Handgelenke werden überwiegend beim Handschuhwechseln und beim Hochziehen eines schlecht sitzenden und rutschenden Handschuhs mit der klebrigen behandschuhten anderen Hand beschmutzt. Die Unterarme und Beine sind betroffen, wenn das flüssige Harz die textile Arbeitskleidung durchtränkt hat. Bei dem sehr häufigen Gesichtsbefall handelt es sich nach unseren Beobachtungen nicht um ein aerogenes EH-Ekzem, sondern fast immer um ein echtes Kontaktekzem durch Verschleppung von Harz mit den behandschuhten Händen und den Ärmelbündchen ins Gesicht beim Zurechtrücken der Brille, beim Kratzen und Wischen im schweißnassen oder juckenden Gesicht. In nur wenigen Fällen (7 von 74) bestand eine aerogene akute Dermatitis faciei ohne EH-Allergie durch die irritativen Einwirkungen von reaktiven Verdünnern, flüchtigen Härterbestandteilen und Glasfasern. Diese Arbeiter klagten meist auch über tränende Augen und Reizungen der Atemwege, in einem Fall bis zur akuten Atemnot.

Ein innerbetrieblicher Arbeitsplatzwechsel war nur in 17 von 74 Fällen möglich, davon in 12 Fällen mit Erfolg, d.h. die Hauterscheinungen heilten nach Umsetzung als Schleifer oder Transportarbeiter völlig ab.

### Testergebnisse

61 von 63 Fällen von allergischem Kontaktekzem konnten von den meldenden Hautärzten auf EH vom Bisphenol-A-Typ zurückgeführt werden, einmal war die Ursache des Ekzems das Isophorondiamin in einem Härter und im anderen Fall Parabene in einer Hautcreme. 3 Laminierer reagierten neben EH auch auf Cresylglycidylether positiv.

22 Fälle wurden vom Erstautor genauer untersucht, mit einer umfangreicheren Testreihe getestet (Tab. 2) und begutachtet. Dabei wurde in 4 Fällen ein allergisches Kontaktekzem ausgeschlossen: die 4 Probanden waren an einer Glasfaserdermatitis erkrankt. Ein Laminierer hatte eine isolierte Kontaktallergie auf EH vom Bisphenol-F-Typ ohne Kreuzreaktion auf EH vom Bisphenol-A-Typ, ein anderer reagierte stark auf Prepreg-Folie, ohne dass das ursächliche Agens identifiziert werden konnte. In 2 von 16 Fällen mit Kontaktallergie auf EH vom Bisphenol-A-Typ

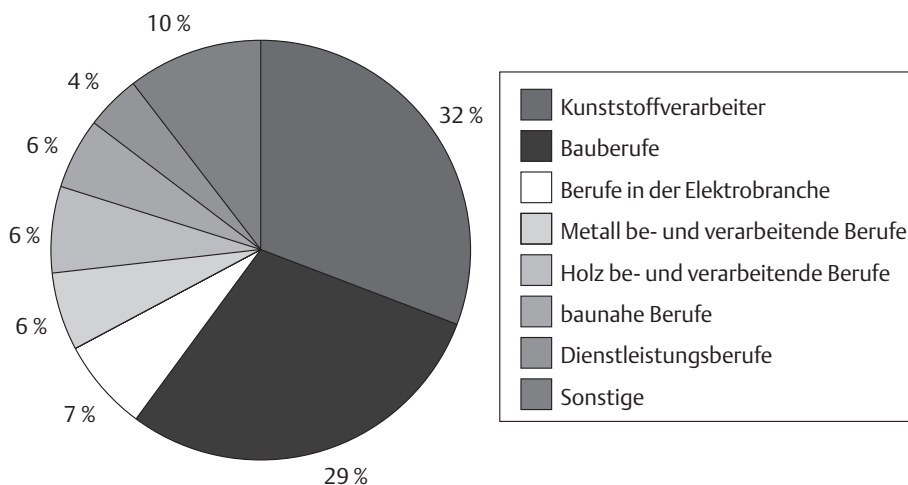


Abb. 2 Berufsbedingte Hauterkrankungen durch Epoxidharz 1997–2002. Verteilung auf Berufsgruppen.

bestand außerdem eine Allergie auf 4,4'-Diaminodiphenylmethan (MDA), in einem Fall auf Ethylendiamindihydrochlorid, in einem anderen auf p-tert-Butylphenylglycidylether und in zwei weiteren dieser 16 eine solche auf Phenylglycidylether. 13 von 16 auf EH vom Bisphenol-A-Typ (DGEBA) positive Personen reagierten ebenfalls auf EH vom Bisphenol-F-Typ (DGEBF) positiv, aber keiner auf cycloaliphatisches EH.

## Diskussion

Die Windenergiebranche hat 2002 ein Rekordwachstum von 28% verbucht. Deutschland ist inzwischen mit einer installierten Gesamtkapazität von mehr als 12000 MW das größte Windenergieland der Welt. Im Jahre 2005 sollen es 50000 MW sein und 2010 etwa 110000 MW, d.h. fast das Zehnfache. Gegenwärtig werden täglich 6 neue Anlagen gebaut. 2003 gab es in dieser Industrie in Deutschland bereits mehr als 45000 Arbeitsplätze. Und der Bedarf an Rotorblättern für Windkraftanlagen steigt weiter, auch für den Export solcher High-Tech-Produkte.

Deshalb werden Inzidenz und Prävalenz der EH-Allergie auch in Zukunft weiter ansteigen, wenn die Anstrengungen zur Prävention nicht verstärkt werden oder ungenügend greifen. Das gilt vor allem für die primäre Prävention. Weder die Bauwirtschaft, noch die Windkraftanlagenbauer können gegenwärtig auf den Einsatz von EH-Systemen verzichten, d.h. ein generelles Allergenreplacement zugunsten anderer Materialien, wie von Calnan, Adams und Fisher vorgeschlagen, ist nicht möglich [1,6]. Versuche hierzu mit Polyesterharzen und Polyurethanen, arbeitshygienisch und dermatologisch ebenfalls problematische Gefahrstoffe, sind fehlgeschlagen bzw. haben die erforderlichen technischen Anforderungen nicht erfüllt. Bisher konnten nur einzelne toxisch-irritative und allergene Bestandteile von EH-Systemen gegen weniger gesundheitsschädliche Stoffe ausgetauscht werden, so z.B. bestimmte polyaminische Härter durch so genannte MIP-Hardener vom Polyamidtyp (Versamide). Auch der reaktive Verdünner 1,6-Hexandioldiglycidylether ist relativ wenig hautirritativ, kann jedoch nicht generell alle anderen Verdünner ersetzen. Von 22 Patienten, die mit einer von uns speziell für die Rotorblattproduktion zusammengestellten Reihe (Tab. 2) getestet wurden, reagierten 4 auf Härter und deren Bestandteile, 2 auf Phenylglycidylether und 1 auf p-tert-Butylphenylglycidylether, beides reaktive Verdünner. In Rostock waren es in einem anderen Rotorblattwerk sogar 6 von 7 Patienten mit EH-Ekzem. Das ist ein wesentlich höherer Anteil als bisher international berichtet wurde. Auch die Studie des IVDK und andere Publikationen bestätigen die relative Häufigkeit der Kopplungsallergie auf Glycidyletherderivate und aminische Härter [9,28,32,33].

Handelsübliche Härter sind jedoch Gemische und können ebenfalls EH enthalten, wie einer unserer positiven Fälle auf einen Schnellhärter gezeigt hat. Hier handelte es sich um eine isolierte EH-Allergie vom Bisphenol-A-Typ und nicht um eine zusätzliche auf das im Härter enthaltene Amin.

Die beiden allergischen Testreaktionen auf 4,4'-Diaminodiphenylmethan (MDA) waren zunächst ebenfalls nicht erklärbar, weil keines der verwendeten EH-Systeme MDA enthielt. Es han-

delte sich um Kreuzreaktionen auf das in zwei Härtern enthaltene 4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin) (CAS-Nr. 1761 – 71 – 3).

Ein Ersatz der stark allergenen EH vom Bisphenol-A-Typ durch solche vom Bisphenol-F-Typ ist wegen der allergischen Kreuzreaktionen zwischen beiden nicht gangbar, wie auch unsere Testergebnisse zeigen. Allerdings fand die Arbeitsgruppe um Bruze, dass bei Kontaktallergie auf o,o'-Bisphenyl-F-Diglycidylether im Tierversuch nur wenige Kreuzreaktionen mit den 2 anderen Isomeren p,p'- und o,p'-Bisphenol-F-Diglycidylether sowie mit Bisphenol-A-Diglycidylether auftreten [25,26]. Ob unsere Beobachtung fehlender Kreuzreaktionen mit dem cycloaliphatischen EH in allen 16 Fällen technisch umsetzbar ist, wäre zu prüfen. Ein Kontaktallergen ist es jedoch auch [15,30]!

Das immer noch in großen Mengen zur Reinigung der Arbeitsgeräte und Maschinen eingesetzte Azeton, ein stark entfettendes Irritans, kann durchaus durch moderne lösemittelfreie Reinigungsmittel auf Wasserbasis ersetzt werden, wie andernorts bei der Rotorblattfertigung gezeigt wurde.

So lange es keine Alternative für EH-Systeme gibt, ist bei der Be- und Verarbeitung von nicht ausgehärtetem Material die Nichtberührungstechnik anzustreben. Das ist an Stelle der manuellen Laminiermethode bei großen Objekten, wie den 35 – 50 m langen Rotorblättern sicher schwierig, jedoch zukünftig der einzige Weg, die Gesundheitsgefährdungen zu minimieren, z.B. durch Rohrleitungstransport des EH-Härtergemisches aus dem Mischautomaten zur Form (Injektionstechniken) statt des Transports in offenen Eimern oder z.B. die Verwendung von angehärtetem mit EH vorimprägniertem Glasfasergewebe (Prepreg) an Stelle des EH-nassen Gewebes aus der Tränkmachine. Andere Rotorblatthersteller haben damit bereits gute Erfahrungen gesammelt. Noch besser wäre der Einsatz von Robotertechnik.

Wo das nicht möglich ist, d.h. weiter wie bisher im Handauflegeverfahren nass-in-nass laminiert werden muss, gewinnen derzeit die persönliche Schutzausrüstung und ein hautschutzgerechtes Verhalten (personeller Faktor) die entscheidende präventive Bedeutung.

Die Hersteller von EH-Systemen geben in ihren Sicherheitsdatenblättern bis heute leider so gut wie nie an, welche Schutzhandschuhe zu tragen sind. Geeignet sind solche aus Butyl- und Nitrilkautschuk mit langen Stulpen sowie spezielle mehrschichtige Chemikalienschutzhandschuhe [4,22,29]. Sie müssen in ausreichender Menge und in den erforderlichen Größen jederzeit leicht zugänglich zur Verfügung stehen, damit ein Wechsel bei Defekten sofort und in jeder Arbeitspause möglich ist. Das Gesicht lässt sich am besten mit einem durchsichtigen Schild schützen. Brillen allein genügen nicht. Auch die Arbeitskleidung muss während der Schicht gewechselt werden können, wenn sie durch EH stärker verschmutzt ist. Manche Betriebe stellen weiße Einmal-Overalls zur Verfügung, auf denen Harzverschmutzungen besonders gut sichtbar sind. Der Laminierer, der an oder in der Form arbeitet, benötigt außerdem Einmal-Ärmelschützer, beim Arbeiten im Stehen eine chemikalienbeständige lange Schürze, hohe Schuhe oder Stiefel sowie ein Stirnband oder eine Mütze sowie bei bestimmten Arbeiten eine leichte Atemschutzmaske (mit Gasschutzfilter A 2). Einen zusätzlichen Hautschutz

bieten bei sorgfältiger Anwendung spezielle Hautschutzpräparate, so genannte Barrier-Cremes [4]. Laminierer sollen möglichst nicht zum Schneiden von Glasfilamentgewebe sowie zum Schleifen, Fräsen und Bohren von Laminat herangezogen werden, weil die Haut durch Glasfaserbruchstücke gereizt wird (Glasfaserdermatitis) und hierdurch das Eindringen von allergenen und irritativen EH-Bestandteilen gefördert wird. Früher glaubte man, dass die spontane (kalte) Aushärtung zum völligen Verlust der allergenen Eigenschaften führt. Das gelingt jedoch nur durch die Heißhärtung. Sonst verbleiben noch lange Zeit 5–25% Mono- und Oligomere im Harz [12].

Auch automatische Türöffner (Lichtschranken, Bewegungsmelder) und Einmalwerkzeuge (Spatel, Spachtel, Pinsel, Scheren) würden die Kontaminationsmöglichkeiten zusätzlich vermindern.

Neben der optimalen Ausschöpfung technischer und organisatorischer Schutzmöglichkeiten besitzt das persönliche Verhalten der Exponierten eine überragende Bedeutung. Die Mehrzahl der neuen Anwender sind ungelernete oder kurzzeitig angelernte Arbeiter ohne entsprechendes Problembewusstsein [14]. Deshalb bedarf richtiges Verhalten einer entsprechenden Motivation und muss erlernt werden. Bei diesem Personenkreis muss besonderer Wert auf die gesetzlich vorgeschriebene Unterweisungspflicht (§20 der Gefahrstoff-Verordnung) vor dem ersten Umgang mit EH gelegt werden. Sie müssen über die gesundheitlichen Gefahren durch EH-Systeme vor der Arbeitsaufnahme aufgeklärt und je nach Arbeitsaufgabe durch wiederholte und nachweispflichtige Schulung, Anleitung und Kontrolle erzogen werden. Unterstützende Mittel hierbei sind Hautschutzpläne an den Waschplätzen und in den Umkleieräumen sowie Piktogramme an Zugängen zu bestimmten Räumen und Arbeitsplätzen zur Erinnerung daran, welche persönlichen Schutzmittel zu benutzen sind. Mit EH verschmutzte Hautpartien müssen sofort gereinigt werden und nicht erst in der Arbeitspause oder bei Schichtende und keinesfalls mit Azeton oder anderen Lösemiteln, sondern mit saugfähigen Tupfern, warmem Wasser und einem milden wasserhaltigen Reinigungsmittel. Als Hilfe für die Arbeitgeber wird nach unserer Information an einer TRGS Epoxidharze gearbeitet, die noch weitere Empfehlungen und Forderungen enthalten wird.

## Literatur

- Adams RM, Fisher AA. Contact allergen alternatives. *J Am Acad Dermatol* 1986; 14: 957–969
- Birmingham DJ. Clinical observations on the cutaneous effects associated with curing epoxy resins. *AMA Arch Industr Hyg* 1958; 19: 365–367
- Blanken R, Nater JP, Veenhoff E. Protection against epoxy resins with glove materials. *Contact Dermatitis* 1987; 16: 46–47
- Blanken R, Nater JP, Veenhoff E. Protective effect of barrier cream and spray coatings against epoxy resins. *Contact Dermatitis* 1987; 16: 79–83
- Butz M. Epoxidharzerkrankungen laut Berufskrankheiten-Dokumentation (BK-DOK). Frankfurt/Main: Vortrag beim Workshop „Umgang mit Epoxidharzen“ der Bau-Berufsgenossenschaft (Zusammenfassung unter [www.gisbau.de/Aktuelles](http://www.gisbau.de/Aktuelles)), Frankfurt/Main: 25.6.2001
- Calnan CD. Studies in contact dermatitis. XXIII. Allergen replacement. *Trans St John's Hosp Derm Soc* 1970; 56: 131–138
- Dahlquist I, Fregert S. Allergic contact dermatitis from volatile epoxy hardeners and reactive diluents. *Contact Dermatitis* 1979; 5: 406–407
- Fregert S, Thorgeirsson A. Patch testing with low molecular oligomers of epoxy resins in humans. *Contact Dermatitis* 1977; 3: 301–303
- Geier J, Uter W, Lessmann H et al. Kontaktallergien gegen Epoxidharze – ein unterdiagnostiziertes Problem. *Allergo J* 2003; 12: 323–328
- Göring HD. Allergisches Kontaktexzem durch Epoxidharze und Härter in einem Betrieb für faserverstärkte Kunststoffe. *Dermatol Beruf Umwelt* 2001; 49: 19
- Grandjean E. The danger of dermatoses due to cold-setting ethoxyline resins (epoxy resins). *Brit J Industr Med* 1957; 14: 1–4
- Hansson C. Determination of monomers in epoxy resin hardened at elevated temperature. *Contact Dermatitis* 1994; 34: 333–334
- Heise H, Mehnert U, Laskowski J, Geier J. Die Entwicklung des Allergenspektrums im Einzugsgebiet der Universitäts-Hautklinik Rostock nach 1990. *Haut* 2002; 13: 246–250
- Hillen U, Goos M. Kenntnisse und Anwendung von Schutzausrüstungen bei epoxidharzexponierten Patienten. *Dermatol Beruf Umwelt* 2003; 51: D42–43
- Jensen CD, Andersen KE. Two cases of occupational allergic contact dermatitis from a cycloaliphatic epoxy resin in a neat oil. 1st WOREAL-4th Int Symp Irritant Cont Derm 9.–12.7.03. Helsinki. Ed: Finnish Int Occup Health Abstract Book, 2003: 102
- Jirásek L, Kalensky J. Profesionální ekzém po epoxydových pryskyřich. *Cs Derm* 1961; 36: 154–162
- Jolanki R, Estlander T, Kanerva L. Occupational contact dermatitis and contact urticaria caused by epoxy resins. *Acta Derm Venereol Suppl* 1987; 134: 90–94
- Kluge K, Rietschel L, Macherauch R, Roth A. Epidemiologische Untersuchungen zur Epoxidharzsensibilisierung am Arbeitsplatz. *Z ges Hyg* 1976; 24: 817–820
- Kwoczek J. Über den Umgang mit Epoxidharzen. *Arbeitsmed Sozialmed Arbeitshyg* 1966; 1: 1–6
- Laskowski J, Heise H. Kasuistik über gehäufte Hauterscheinungen in einem Betrieb zum Windflügelbau. *Dermatol Beruf Umwelt* 2000; 48: 151
- Morris GE. Allergic rhinitis acquired during the processing of epoxy resins. *Ann Allergy* 1959; 17: 74–75
- Pegum JS. Penetration of protective gloves by epoxy resin. *Contact Dermatitis* 1979; 5: 406–407
- Pletscher A, Schuppli R, Reipert R. Über Gesundheitsschäden durch Gießharze. *Z Unfallmed Berufskrankh* 1954; 47: 163–176
- Pontén A, Gruvberger B, Isaksson M, Carstensen O, Rasmussen K, Bruze M. Occupational contact allergy and dermatitis in a windmill factory. *Contact Dermatitis* 2002; 46 (Suppl 4): 8
- Pontén A, Zimerson E, Sörensen Ö, Bruze M. Contact allergy to epoxy resin based on diglycidyl ether of bisphenol F. *Contact Dermatitis* 2001; 44: 98–99
- Pontén A, Zimerson E, Sörensen Ö, Bruze M. Sensitizing capacity and cross-reaction pattern of the isomers of diglycidyl ether of bisphenol F in the guinea pig. *Contact Dermatitis* 2002; 47: 293–298
- Rasmussen K, Carstensen O. Prevention on epoxy eczema at a windmill factory. *Contact Dermatitis* 2002; 46 (Suppl 4): 17–18
- Richter G. Zur Epidemiologie des Epoxidharzexzems. *Dermatol Monatsschr* 1974; 160: 785–790
- Roed-Petersen J. A new glove material protective against epoxy and acrylate monomer. In: Froesch PJ, Dooms-Goossens A, Lachapelle JM, Rycroft RJG, Scheper RJ (eds.). *Current Topics in Contact Dermatitis*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1989: 603–606
- Rothe A. Cycloaliphatisches Epoxidharz – ein verkanntes Kontaktallergen? *Dermatol Beruf Umwelt* 2000; 48: 147
- Schnuch A, Aberer W, Agathos M et al. Durchführung des Epikutantests mit Kontakt-Allergenen. *Allergo J* 2002; 11: 242–245
- Thorgeirsson A. Sensitization capacity of epoxy resin hardeners in the guinea pig. *Acta Derm Venereol* 1978; 58: 332–336
- Thorgeirsson A, Fregert S, Magnusson B. Allergenicity of epoxy-reactivity diluents in the guinea pig. *Berufsdermatosen* 1975; 23: 178–183
- Thorgeirsson A, Fregert S, Frammas O. Sensitization capacity of epoxy resin oligomers in the guinea pig. *Acta Derm Venereol* 1978; 58: 17–21
- Tolot F, Colin M, Soubrier R. Asthme et araldite. *Arch Mal prof* 1961; 22: 163–164
- Welcker A. Gewerbeekzem durch Arbeit mit Gießharz. *Dermatol Wochenschr* 1955; 132: 871–876
- Zschunke E. Über die Epoxidharz-Dermatitis. *Dt Gesundh Wesen* 1959; 14: 1810–1813