



Sicherheitsbewertung

GASODOR[®] S-FREE

Ein Produkt von

Symrise GmbH & Co. KG
Mühlenfeldstrasse 1
D – 37603 Holzminden

Bewertung erstellt von

WTConsulting GmbH
Weierweg 7
CH – 4410 Liestal

Problemstellung

Gasodor[®] S-Free bezeichnet eine Riechstoffmischung, die dem Erdgas in einer Konzentration von maximal 7 ppm beigemischt wird, um Warngeruch hervorzurufen. Die wesentlichen Inhaltsstoffe sind Ethylacrylat (CAS-Nr. 140-88-5) und Methylacrylat (CAS-Nr. 96-33-3) die im Produkt in Konzentrationen von > 50 %, bzw. von 25-49 % enthalten sind. Beide Stoffe sind in Annex I der EU-Richtlinie 67/548/EEG aufgeführt und werden wegen begründetem Hinweis auf kontaktallergene Wirkung mit R43 (Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich) gekennzeichnet.

Nach Auffassung des Deutschen Allergie- und Asthmabundes e.V. könnte der Odorierungszusatz im Gas, das vor der Verbrennung möglicherweise in die Raumluft gelangt, allergische Reaktionen der Atemwege auslösen. Die Verbrennungsprodukte (CO, CO₂, H₂O) sind dagegen unbedenklich.

Allergische Reaktionen, allergene Stoffe

Kontaktallergien manifestieren sich bevorzugt in der Form eines Kontaktekzems, dem eine Immunreaktion vom verzögerten Typ (IV) zugrunde liegt. Ursache sind fast immer niedermolekulare Substanzen, die erst durch Bindung an Peptide oder Proteine zu Antigenen werden. Eine Aussage über das kontaktallergene Potential einer Substanz ist mit Untersuchungen an exponierten Personen und im Tierversuch möglich.

Bei den Atemwegsallergenen handelt es sich jedoch vorwiegend um makromolekulare Substanzen, insbesondere um Peptide oder Proteine. Die allergische Reaktion wird durch eine Immunreaktion vom Soforttyp (I) hervorgerufen. Es ist auch eine kleine Anzahl von niedermolekularen Stoffen bekannt, die spezifische immunologische Reaktionen an den Atemwegen hervorrufen können. In der Regel handelt es sich bei den wenigen niedermolekularen inhalativen Allergenen auch um starke Kontaktallergene.

In den offiziellen Datenbanken (MAK-Liste, „Chemikalien und Kontaktallergie“ des DIMDI, ESIS, IUCLID, HSDB) finden sich Hinweise auf kontaktallergene Wirkungen der beiden Acrylate. Es fehlen jedoch Anhaltspunkte für ein inhalativ-allergenes Potential.

Die im Folgenden zusammengefassten Daten deuten auf ein relativ schwaches Sensibilisierungsvermögen der beiden Acrylate hin, das allein bei Hautkontakt und im Arbeitsplatz-relevanten Konzentrationsbereich beobachtet wurde.

Kontaktallergenes Potential

Ethylacrylat

Es liegen Einzelfallberichte mit positiven Patch-Test-Reaktionen vor, bei einer Testkonzentration von 1% in Vaseline [1-5]. Bei einer Testkonzentration von 0,1% in Vaseline fanden sich bei 37 Malern und Polierern mit Berufsdermatosen keine positiven Reaktionen auf Ethylacrylat [6]. Bei einem Maximierungstest am Menschen mit einer Induktions- und Auslösekonzentration von 4% reagierten 10 von 24 Probanden positiv [zitiert in 7]. Im „Finnish Institute of Occupational Health“, Helsinki, wurden während zehn Jahren bei 16 von 192 im Epikutan-test getesteten Personen allergische Reaktionen gegenüber Ethylacrylat festgestellt; die Testkonzentration betrug 0,1% bis 0,5% [zitiert in 8].

Im Tierversuch am Meerschweinchen wurden lediglich unter praxisfernen Bedingungen (mehrfache intradermale Applikation mit Freund Adjuvans zur Reaktionssteigerung) positive Ergebnisse erhalten [9]. Ohne Adjuvansbehandlung ergab sich kein Hinweis auf eine sensibilisierende Wirkung. Es fanden sich keine Kreuzreaktionen mit Methylacrylat.

Methylacrylat

Es findet sich ein Einzelfallbericht über 2 positive Patch-Test-Reaktionen bei 22 untersuchten Probanden. Die Konzentration lag bei 2% in Olivenöl. Bei 20%iger Konzentration reagierten 1/3 der Probanden mit einer Reizwirkung. Ein Wiederholungstest war in 9% der Fälle positiv [10].

Im Tierversuch reagierten Meerschweinchen bei der Anwendung verschiedener experimenteller Modelle in Adjuvans-Tests positiv [11]. Uneinheitliche Ergebnisse wurden dagegen in Epikutan-Tests (ohne Adjuvans) beobachtet. Im Local Lymph Node Assay an Mäusen wurde Methylacrylat als mässig sensibilisierend eingestuft [12].

Bewertung

Sowohl für Ethyl-, als auch Methylacrylat finden sich beim Menschen und im Tierversuch begründete Hinweise auf eine mässig starke kontaktallergene Wirkung. Die Übersicht der vorliegenden Literatur ergibt jedoch keinen Anhalt für eine Sensibilisierung der Atemwege.

Beim Konsumenten besteht die Möglichkeit einer kurzzeitigen Exposition gegenüber den beiden Acrylaten durch Einatmen von nicht verbranntem Erdgas, insbesondere bei älteren Herdmodellen, beim Anzünden der Gasflamme. Unter der Annahme, dass vor dem Zünden der Gasflamme etwa 0,5 Liter Erdgas austritt, das sich rasch in einem Luftvolumen von 1 m³ über dem Herd verteilt, beträgt die Erdgaskonzentration über dem Herd, die der

Konsument kurzfristig einatmen kann, etwa 0,05%. Der Geruchsstoff ist dem Erdgas zu maximal 7 ppm beigemischt. Somit könnte die Konzentration des Geruchsstoffs in der Luft über dem Herd während kurzer Zeit etwa 0,0035 ppm betragen.

Gemäss TRGS 900 [13] gilt für Ethylacrylat und Methylacrylat jeweils ein Arbeitsplatzgrenzwert von 5 ppm in der Luft. Dieser Wert entspricht der maximalen Arbeitsplatzkonzentration der Acrylate in der Atemluft, bei der, selbst bei langfristiger Exposition, keine Schädigung der Gesundheit zu erwarten ist. Bei der Sicherheitsbewertung der Exposition am Arbeitsplatz werden eine achtstündige Arbeitsschicht während fünf Arbeitstagen pro Woche und die Lebensarbeitszeit zugrunde gelegt.

Die maximale Konzentration des Geruchsstoffs im Erdgas beträgt 7 ppm und entspricht somit etwa dem Arbeitsplatzgrenzwert gemäss TRGS 900. Durch die starke Verdünnung des Geruchsstoffs in der Luft über dem Herd, die lediglich über kurze Zeit eingeatmet werden kann, ergibt sich für den Konsumenten ein Sicherheitsabstand von mindestens 1400 gegenüber dem Arbeitsplatzgrenzwert. Im Hinblick auf die bisherigen Erfahrungen bei Menschen ist unter dieser Voraussetzung eine Sensibilisierung, insbesondere der Atemwege, durch Ethylacrylat oder Methylacrylat nicht zu erwarten.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'R. Hess', is positioned above the typed name of the signatory.

Dornach, 22. Januar 2009

Prof.Dr.med. Robert Hess

Literatur

- [1] Conde-Salazar, L., Guimaraens, D., Romero, L.V.: Occupational allergic contact dermatitis from anaerobic acrylic sealants. In: Contact Dermatitis 18, 129-132 (1988)
- [2] Hambly, E.M., Wilkinson, D.S.: Contact dermatitis to butyl acrylate in spectacle frames. In: Contact Dermatitis 4, 115 (1978)
- [3] Kanerva, L., Estlander, T., Jolanki, R.: Occupational allergic contact dermatitis caused by exposure to acrylates during work with dental protheses. In: Contact Dermatitis 28, 268-275 (1993)
- [4] Kanerva, L., Estlander, T., Jolanki, R.: Sensitization to patch test acrylates. In: Contact Dermatitis 18, 10-15 (1988)

- [5] Malten, K.E., van Ketel, W.G., Nater, J.P., Liem E.R.: Reactions in selected patients to 22 fragrance materials. In: Contact Dermatitis 11, 1-10 (1984)
- [6] Moura, C., Dias, M., Vale, T.: Contact dermatitis in painters, polishers and varnishers. In: Contact Dermatitis 31, 51 (1994)
- [7] Opdyke, D.L.J.: Monographs on fragrance raw materials. Food Cosmet. Toxicol. 13, 91 (1975)
- [8] website "Alles zur Allergologie" <http://www.alles-zur-allergologie.de/index.php>
- [9] Van der Walle, H.B., Klecak, G., Geleick, H.: Sensitization potential of 14 mono(meth)-acrylates in the Guinea pig. In: Contact Dermatitis 8, 223-235 (1982)
- [10] Cavelier, C., Jelen, G., Herve-Bazin, B.: Irritation et allergie aux acrylates et methacrylates. In: Ann. Dermatol. Venerol. 108, 549-556 (1981)
- [11] Parker, D., Turk, J.L.: Contact sensitivity to acrylate compounds in Guinea pigs. In: Contact Dermatitis 9, 55-60 (1983)
- [12] Bull, J.E., Parker, D., Turk, J.L.: Predictive value of assessment of lymph node weight and T-lymphocyte proliferation in contact sensitivity in acrylates. J. Invest. Dermatol. 85, 403-406 (1985)
- [13] TRGS 900 Technische Regeln für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte, Ausgabe 2006, zuletzt geändert im Juni 2008