



I Einführung in die Thematik, Hintergrund und Zielsetzung

*Das Bad ist, „außer in den vom Arzt verordneten Fällen nicht nur
überflüssig, sondern äußerst schädlich“
(Theophraste Renaudot, 1655)*

*„Man wasche sich täglich mit frischem Wasser den ganzen Körper und
reibe zugleich die Haut stark, wodurch sie außerordentlich viel Leben und
Gangbarkeit erhält“
(Wilhelm Hufeland, 1801)*

(in Bohmert 1988: 150-151).

Die Aussagen dieser Zitate sind kontradiktorisch und liegen bereits mehr als 100 bzw. 250 Jahre zurück. Ist eine von ihnen gültig? Und wenn ja, welche? Die Lösung findet bereits Paracelsus (1493-1541): „Dosis sola venenum facit“ (*Die Dosis allein macht das Gift*; Hasibeder/Dünser 2008). Das bedeutet, dass beide Aussagen nicht uneingeschränkt „richtig“ bzw. „falsch“ sind. Denn einerseits ist Körperhygiene wichtig, z.B. um Krankheiten zu vermeiden, angenehm zu riechen und „ordentlich“ auszusehen (Wolf et al. 2001). Auf der anderen Seite schädigt zu viel Kontakt zu Wasser die Hautbarrierefunktion. Tenside, Lösemittel und Reibekörper verstärken den schädigenden Effekt. Hautreinigungsmittel können demnach die Entstehung von irritativen Hautveränderungen begünstigen (Ibler et al. 2012, Lan et al. 2010, Skudlik/Schwanitz 2002, Diepgen et al. 2007, Jungbauer et al. 2004, Perry/Trafeli 2009, Träger 1989, Tupker et al. 1989).

Die Kunst besteht darin, einen Kompromiss zwischen notwendiger Reinigungswirkung und möglichst guter Hautverträglichkeit zu finden und eine Methode zu entwickeln, eben diese reinigenden und irritativen Eigenschaften von Hautreinigungsmitteln kombinativ zu objektivieren.



1 Epidemiologischer Hintergrund

Berufsdermatosen sind seit über 10 Jahren die am häufigsten angezeigten Berufskrankheiten (BK 5105) in der Bundesrepublik Deutschland. Sie verursachen bei den deutschen Unfallversicherungsträgern sowie europaweit (John 2010) hohe volkswirtschaftliche Kosten (Haupt et al. 2007, Haupt et al. 2010, Batzdorfer/Schwanitz 2002, Skudlik/Schwanitz 2002, Fartasch et al. 2009, Skudlik et al. 2009). Berufliche Hautkrankheiten korrelieren dabei mit beruflichen Expositionen, darunter auch Hautverschmutzungen z.B. mit Ölen (Löffler et al. 2000, HVBG 2006, TRGS 401 2008, Diepgen et al. 2007). Bestes Mittel zur Prävention ist die Expositionsvermeidung z.B. mittels persönlicher Schutzausrüstung (PSA, z.B. Schutzhandschuhe). Schutzhandschuhe können jedoch nicht ubiquitär bei jeder hautgefährdenden Tätigkeit getragen werden, wie z.B. bei Arbeiten an/mit schnell drehenden Teilen (Hüning et al. 2004, Wulfhorst et al. 2011). Ein weiteres Problem ist die Compliance der Beschäftigten, besonders bei feinmotorisch anspruchsvollen Tätigkeiten. In einigen Berufen, wie dem Friseurhandwerk, wird das Tragen von Schutzhandschuhen z.T. noch immer abgelehnt (Nixon et al. 2006). Des Weiteren können eine Sensibilisierung gegenüber Handschuhinhaltsstoffen, eine eingeschränkte Chemikalienbeständigkeit (geringe Penetration- und Permeationszeiten) des Handschuhmaterials oder das feuchte Milieu unter wasserdampfdurchlässigen Handschuhen (negative Okklusionseffekte [Fartasch et al. 2009, TRGS 401 2008]) dem konsequenten Tragen von Schutzhandschuhen entgegenstehen oder trotzdem zu einer Hautexposition mit Arbeitsstoffen führen, so dass eine Reinigung der betroffenen Stellen erforderlich wird.

Dabei kann der Vorgang der Hautreinigung selbst zu Hautirritationen führen, v.a. wenn unsachgemäß und aggressiv, d.h. hochfrequent, mit übersteigerten Tensidkonzentrationen und/oder inadäquaten Hilfssubstanzen (z.B. Nitroverdünnung) und/oder -gegenständen (z.B. Wurzelbürste) gereinigt wird (Skudlik/Schwanitz 2002, Diepgen et al. 2007, Jungbauer et al. 2004, Perry/Trafeli 2009, Kikuchi-Numagami et al. 1999). Noch immer können in der Praxis zwei Extreme beobachtet werden: zum einen die Anwendung unzureichender Reinigungsmittel mit unsachgemäßen Hilfsmitteln und zum anderen der Einsatz nur eines aggressiven Hautreinigungsproduktes für alle



Verschmutzungsgrade und -arten (Bundesverband Handschutz e.V. 2006, 2009). An diesem Verhalten hat sich in den letzten 70 Jahren wenig verändert. Bereits Schnitzler (1940) publiziert: „Entweder werden die Verschmutzungen der Haut nur ungenügend entfernt (...), oder man benutzt Reinigungsmittel, die alles andere als förderlich für die Haut sind (W. Schulze). Zum anderen muss man noch die Bequemlichkeit der Menschen in Betracht ziehen, die lieber zu einem Mittel greifen, mit dem sie schnell einen genügend hohen Reinigungserfolg erzielen, als ein etwas unbequemer zu handhabendes, aber besser verträgliches Mittel zu gebrauchen“ (Schnitzler, 1940: 425).

Für die Hautreinigung gilt der Grundsatz, „dass diese so hautschonend wie möglich erfolgen soll, gleichzeitig aber Verschmutzungen wirkungsvoll mit geringem zeitlichem Aufwand entfernt werden“ (Bundesverband Handschutz e.V. 2009: 4) sollten. **Unklar bleibt, welches Produkt für welche Verschmutzung geeignet ist und wie der Verbraucher das „richtige“ Produkt findet.**

Durch eine angemessene Reinigung der Haut (verschmutzungsgrad- und verschmutzungsartspezifisch) könnte die Hautbarrierefunktion erhalten und somit der Entstehung von Berufsdermatosen präventiv entgegengewirkt werden. In diesem Sinne würden verschmutzungsadäquate, richtig angewendete Hautreinigungsprodukte, einheitlich ausgelobt nach Waschwirkung und Hautverträglichkeit, eine wesentliche Säule zur Prävention berufsbedingter Hautkrankheiten repräsentieren.

Offen bleiben die Fragen, ob und inwieweit eine differenzierte Auslobung von den Kosmetikerstellern umgesetzt würde und wie die Auslobung von Hautreinigungsmitteln optimiert und herstellerübergreifend standardisiert werden könnte.



2 Rechtlicher Hintergrund

Im juristischen Sinne gelten berufliche Hautreinigungsmittel zum einen als Chemikalien und zum anderen als Kosmetika.

Als Chemikalien unterliegen Hautreinigungsmittel u.a. der *Verordnung (EG) Nr. 648/2004 des europäischen Parlaments und des Rates vom 31. März 2004 über Detergenzien*, die mit dem *Wasch- und Reinigungsmittelgesetz (WRMG)* vom 29. April 2007 in deutsches Recht überführt wird. Im Fokus dieser Gesetze befindet sich der Umweltschutz.

Als Kosmetika unterliegen Hautreinigungsmittel – wie alle kosmetischen Mittel – seit Anfang 2010 der *Verordnung (EG) Nr. 1223/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 30. November 2009 über kosmetische Mittel* (in Kraft getreten Mitte Januar 2010, Anwendungsbeginn 11. Juli 2013). Die Verordnung vereinfacht die *Kosmetik-Richtlinie (76/768/EWG)* und wird diese ab dem 11. Juli 2013 ablösen. Inhaltlich werden u.a. die Sicherheitsstandards für kosmetische Mittel angehoben.

Die einschlägige nationale Rechtsgrundlage in Deutschland bilden zurzeit das *Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuch LFGB* (Fassung vom 26.4.2006 [BGBl. I S.945], zuletzt geändert durch Art. 12 G v. 26.2.2008 [BGBl. I S. 215]) und die *Verordnung über kosmetische Mittel (Kosmetikverordnung KVO)*, Fassung vom 7. Oktober 1997 [BGBl. I S. 2410], zuletzt geändert durch die Verordnung vom 23. November 2011 [BGBl. I S. 2319]). Weder die neue *EU-Verordnung*, noch das *LFGB* oder die *KVO* beinhalten methodische Vorgaben zur Wirksamkeits- und Verträglichkeitsprüfung von Kosmetika. Dieses Defizit wird in der neuen *EU-Verordnung* aufgegriffen. „Unbewiesene“ Aussagen zu Werbezwecken sind künftig untersagt und in Zusammenarbeit mit allen EU-Ländern sollen „harmonisierte Normen“ für Wirksamkeitsnachweise erarbeitet werden:

„(1) Bei der Kennzeichnung, der Bereitstellung auf dem Markt und der Werbung für kosmetische Mittel dürfen keine Texte, Bezeichnungen, Warenzeichen, Abbildungen und andere bildhafte oder nicht bildhafte Zeichen verwendet werden, die Merkmale oder Funktionen vortäuschen, die die betreffenden Erzeugnisse nicht besitzen.



(2) Die Kommission erstellt in Zusammenarbeit mit den Mitgliedstaaten einen Aktionsplan zu verwendeten Werbeaussagen und bestimmt die Prioritäten für die Festlegung gemeinsamer Kriterien, die die Verwendung einer Werbeaussage rechtfertigen“ (Verordnung (EG) Nr. 1223/2009, Artikel 20, Absatz 1 und 2).

In Deutschland sind die Hersteller nach KVO verpflichtet, die Sicherheitsbewertung ihrer Produkte nach der „Guten Laborpraxis (GLP)“¹ (Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen [Chemikaliengesetz – ChemG] vom 2. Juli 2008 [BGBl. I S. 114], zuletzt geändert am 2. November 2011 [BGBl. I S. 2162]) und der „Guten Herstellerpraxis und Sachkenntnis“² durchzuführen. Allerdings wird lediglich von einer Kontrolle der qualitativen oder quantitativen Zusammensetzung kosmetischer Mittel und der „physikalisch-chemischen und mikrobiologischen Spezifikationen der Ausgangsstoffe und des Erzeugnisses sowie Unterlagen über die Reinheit und die mikrobiologische Beschaffenheit des kosmetischen Mittels“ gesprochen (vgl. KVO §5b, Abs. 1). Dabei wird auf das LFGB wie folgt verwiesen: „Bei der amtlichen Kontrolle der Zusammensetzung kosmetischer Mittel sind die

¹ §19a Gute Laborpraxis (GLP; ChemG)

(1) Nicht-klinische gesundheits- und umweltrelevante Sicherheitsprüfungen von Stoffen oder Gemischen, deren Ergebnisse eine Bewertung ihrer möglichen Gefahren für Mensch und Umwelt in einem Zulassungs-, Erlaubnis-, Registrierungs-, Anmelde- oder Mitteilungsverfahren ermöglichen sollen, sind unter Einhaltung der Grundsätze der Guten Laborpraxis nach dem Anhang 1 zu diesem Gesetz durchzuführen, soweit gemeinschaftsrechtlich oder unionsrechtlich nichts anderes bestimmt ist.

(2) Der Antragsteller oder der Anmelde- oder Mitteilungspflichtige, der in einem Verfahren nach Absatz 1 Prüfergebnisse vorlegt, hat nachzuweisen, dass die den Prüfergebnissen zugrunde liegenden Prüfungen den Anforderungen nach Anhang 1 entsprechen. Der Nachweis ist zu erbringen durch

² §5c Gute Herstellungspraxis und Sachkenntnis (KVO): (s. S. 4)

(1) Bei der Herstellung kosmetischer Mittel sind die Grundsätze der Guten Herstellungspraxis zu berücksichtigen.

(2) Der für die Bewertung nach §5b Abs. 1 Nr. 4 Verantwortliche muß [sic!] ein Diplom im Sinne des Artikels 1 der Richtlinie 89/48/EWG vom 21. Dezember 1988 über eine allgemeine Regelung zur Anerkennung der Hochschuldiplome, die eine mindestens dreijährige Berufsausbildung abschließen (ABl. EG Nr. L 19 S. 16) auf dem Gebiet der Pharmazie der Toxikologie, der Medizin, der Dermatologie, der Lebensmittelchemie, der Chemie oder in einem verwandten Beruf vorweisen können.



Analysenmethoden anzuwenden, die in der ‚Amtlichen Sammlung von Untersuchungsverfahren nach §64 Abs. 1 des Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuches‘ (...) veröffentlicht sind“ (KVO §5e Untersuchungsverfahren). Im besagten Artikel des *LMBG* heißt es: „(1) Das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit veröffentlicht eine amtliche Sammlung von Verfahren zur Probenahme und Untersuchung (...).“ (*LMBG* §64 Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren; Bekanntmachungen; Stand Februar 2008). Auf den Internetseiten des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit kann kostenlos in das Inhaltsverzeichnis der Methodensammlung eingesehen werden. Es handelt sich hierbei um eine Sammlung analytischer Methoden zum Nachweis bestimmter chemischer Inhaltsstoffe, also zur Kontrolle der Zusammensetzung kosmetischer Mittel und nicht um die Vorstellung möglicher Verfahren zur Evaluation der Hautverträglichkeit oder der Wirksamkeit von kosmetischen Mitteln (Amtl. Sammlung §64 LFGB). Ähnlich verhält es sich mit dem 2009 erarbeiteten „internationalen Norm-Entwurf ISO/DIS 12787“ „Kosmetik - Analyseverfahren - Validierungskriterien“. Hier liegt der Fokus dem Titel entsprechend auf der Analyse und Validierung u.a. von Standardformulierungen und der Definition von Detektions- bzw. quantitativen Grenzen von Lösemitteln.

Der Industrieverband Körperpflege und Waschmittel e.V. (IKW) veröffentlicht zur Unterstützung der Industrie „Leitlinien für die Bewertung der Wirksamkeit von kosmetischen Mitteln“ (2001). Diese Leitlinien enthalten allgemeine wissenschaftliche Herangehensweisen und Kriterien zur Objektivierung von Nachweismethoden, nicht aber konkrete Vorgehensweisen bzw. verschiedene Möglichkeiten konkreter Testverfahren. In der 2008 publizierten AWMF-Leitlinie „Berufliche Hautmittel“ heißt es, zu „unterschiedlichen Verschmutzungskategorien gibt es nur ansatzweise standardisierte Modelle zur Bewertung ihrer Wirksamkeit. Eine rationale Produktauswahl anhand von Daten aus kontrollierten Untersuchungen zur Reinigungswirkung ist derzeit nur sehr eingeschränkt möglich“ (Fartasch et al. 2009: 17).



Summa summarum gibt es keine rechtlichen Vorgaben oder Orientierungsmöglichkeiten für Hersteller zur Prüfung von kosmetischen Produkten. Die Hersteller unterliegen der „guten Herstellungspraxis“ (Good Manufacturing Practice, GMP; Qualitätskontrolle) und sind für die Evaluation und Auslobung ihrer Produkte eigenverantwortlich. Daraus resultiert eine „Nicht-Vergleichbarkeit“ der Hautreinigungsprodukte für den Endverbraucher.

3 DGUV-Forschungsprojekt „In-vivo-Evaluierung von Hautreinigungsprodukten“

Um die aufgezeigten rechtlichen Versäumnisse konkreter Vorgaben zur Produktprüfung nachzubessern, initiiert die Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV) das Forschungsprojekt „In-vivo-Evaluierung von Hautreinigungsprodukten“ (FP 276). Das ursprünglich auf 3,5 Jahre angelegte Verbundprojekt berufsdermatologischer Kompetenzzentren in Deutschland (Klinik für Hautkrankheiten, Universitätsklinikum Jena; Fachgebiet Dermatologie, Umweltmedizin und Gesundheitstheorie, Universität Osnabrück; Abteilung Klinische Sozialmedizin, Universitätsklinik Heidelberg) zielt auf die Entwicklung eines Standards, um die Wirksamkeit in Abhängigkeit der Hautverträglichkeit von beruflichen Hautreinigungsprodukten zu bewerten. Dabei sollen reale, berufliche Expositionsverhältnisse bestmöglich adaptiert werden. Das In-vivo-Modell soll pragmatisch und leicht umsetzbar sein, da die Akzeptanz der Hersteller für eine nachhaltige Methodenentwicklung essenziell ist. Es werden wissenschaftlich begründete Kriterien zur Auswahl, Deklaration und Prüfung von Hautreinigungsmitteln geschaffen, die u.a. zur standardisierten Produktprüfung und gegebenenfalls zur Produktempfehlung herangezogen werden können.

Das Projekt ist in verschiedene Phasen unterteilt, die entweder unter der Federführung der Universität Osnabrück oder der Universitätshautklinik Jena zum Teil zeitlich parallel durchgeführt werden. Die Modellentwicklung zur In-vivo-Reinigung findet unter wissenschaftlicher Leitung der Universität Osnabrück in enger Zusammenarbeit mit dem Universitätsklinikum Jena statt, wobei die Universität Osnabrück (vertreten durch die Autorin dieser Arbeit) primär für das Modelldesign (Standardisierung der Modellschmutze und der



Waschprozedur) und das Universitätsklinikum Jena für die Modellevaluation (Koordination und Durchführung der Validierungsstudie) verantwortlich ist.

4 Ziel

*„Beim Waschen der Hände will das Publikum v.a. einem ästhetischen
Bedürfnis Rechnung zu tragen: der Entfernung des sichtbaren
Schmutzes.“
(Bechhold 1914: 436)*

Entsprechend des von Bechhold antizipierten Bedürfnisses der Anwender von Hautreinigungsmitteln, besteht das Ziel dieser Dissertation in der Entwicklung eines In-vivo- Modells zur Evaluierung der reinigenden Wirkung von beruflichen Hautreinigungsmitteln.

Das Anliegen fügt sich nahtlos in die Entwicklung des Evaluationsmodells als ein Bestandteil des DGUV-Verbundprojektes ein. Da das Hautreinigungsmodell und das Irritationsmodell als ein In-vivo-Modell zusammengefügt werden sollen – es sollen Aussagen zur Korrelation zwischen Reinigungswirkung und Hautverträglichkeit ermöglicht werden – ist es unabdingbar, dass das hier zu entwickelnde In-vivo-Reinigungsmodell unter Berücksichtigung von Fragestellungen zur Bewertung der Irritabilität entwickelt wird.



II Übersicht über die Kapitel der Arbeit

Einleitend wird in **Abschnitt III** dieser Arbeit der theoretische Hintergrund dargelegt. Im Fokus befinden sich die Objektivierung der Reinigungswirkung von beruflichen Hautreinigungsprodukten bzw. die Quantifizierung von Restverschmutzungen auf der Haut nach erfolgter Reinigung. Dafür wird zunächst die Frage erörtert, was Adhäsion bedeutet. Es werden unterschiedliche Theorien vorgestellt, die sich mit den Haftungseigenschaften von Oberflächen bzw. Stoffen auseinandersetzen. Diese sogenannten Adhäsionstheorien werden in Zusammenhang mit der menschlichen Haut und darauf haftenden Verschmutzungen gebracht. Das bedeutet, die Haut wird in ihren Eigenschaften als Adhärenz betrachtet und berufliche Verschmutzungen als Adhäsiva. Im Anschluss werden Kategorien und Inhaltsstoffe beruflicher Hautreinigungsmittel dargestellt. Neben der Erklärung der Reinigungswirkung wird auch die Hautverträglichkeit von Reinigungsmitteln erläutert.

Im **Abschnitt IV** erfolgt eine Darstellung und Diskussion des Forschungsstands von bereits publizierten Hautreinigungsmodellen. Unterschiedliche Reinigungsmodelle werden entsprechend der verwendeten Nachweismethode zur Erfassung der Reinigungswirkung kategorisiert. Hautreinigungsverfahren, Modellschmutze und Nachweisverfahren werden im Hinblick auf Grenzen, Nachhaltigkeit, Reproduzierbarkeit, Umsetzbarkeit und Hautverträglichkeit diskutiert und eine erste Übersicht zu Anforderungen an das zu entwickelnde In-vivo-Reinigungsmodell hergeleitet.

Nach dem Stand der Forschung erfolgt im **Abschnitt V** die Darstellung der Herstellerpraxis, d.h. es werden die aktuell in der Herstellung und Entwicklung von Hautreinigungsmitteln etablierten Methoden zur Objektivierung der Reinigungswirkung beschrieben. Zu diesem Zweck wird eine orientierende, schriftliche Befragung von Hautreinigungsmittel- und Kosmetikherstellern vorgenommen, in der auch die Erwartungen und Anforderungen seitens der Hersteller an ein In-vivo-Reinigungsmodell erfasst werden, um ein In-vivo-Modell mit Anwenderakzeptanz entwickeln zu können.



Im darauffolgenden **Abschnitt VI** werden als Konsequenz der Ergebnisse der beiden vorangegangenen Abschnitte die forschungsleitenden Kriterien zur Entwicklung eines praxisnahen, reproduzierbaren In-vivo-Reinigungsmodells festgelegt.

Der **Abschnitt VII** befasst sich mit der eigentlichen Modellentwicklung. Im ersten Teil erfolgt die systematische Entwicklung, Validierung und abschließende Diskussion verschiedener Modellschmutze, im zweiten Teil die Standardisierung, Validierung und Diskussion der Reinigungsprozedur.

Die Arbeit endet mit einem zusammenfassenden Fazit in **Abschnitt VIII** und einem Forschungsausblick in **Abschnitt IX**.

III Theoretischer Hintergrund

1 Dermale Adhäsion

Im Folgenden werden verschiedene Adhäsionstheorien erläutert und anschließend auf Hautverschmutzungen transferiert.

1.1 Adhäsionstheorien

Es existieren verschiedene Modelle, die die Haftung von zwei unterschiedlichen Oberflächen aneinander erklären, die sogenannten Adhäsionstheorien.

Der Begriff „Adhäsion“ wird dabei wie folgt definiert:

„Adhäsion ist der Zustand einer sich zwischen zwei in Kontakt tretenden kondensierten Phasen ausbildenden Grenzflächenschicht. Der Zustand zeichnet sich wesentlich durch den mechanischen Zusammenhalt der beteiligten Phasen aus, welcher durch molekulare Wechselwirkungen in der Grenzflächenschicht hervorgerufen wird“ (Bischof und Possart 1982: 14).

Bischof/Possart (1982) beschreiben verschiedene allgemeine Theorien der Adhäsion. Diese Theorien beziehen sich auf Polymer- und metallische Verbindungen. Chickering III/ Mathiowitz (1999) beziehen sich auf Modelle der Bioadhäsion, insbesondere der Mucoadhäsion (Adhäsion auf Schleimhäuten). Die Modelle unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander. Horstmann et al. (1999) übertragen die o.g. Adhäsionsmodelle auf die menschliche Haut. Die Eruierung von Haftungsmöglichkeiten auf der Haut ist v.a. medizinisch interessant, z.B. im Kontext langhaftender selbstklebender Wundverbände oder bezogen auf das Verkleben von Wunden als Alternative zum Wundverschluss durch Nähen (Singer et al. 2004, Reece et al. 2001, Dykes et al. 2001, Kenney et al. 1992, Venkatraman/Gale 1998). Die allgemeinen Modelle lassen sich auf die Adhäsion von Fremdstoffen oder Berufsschmutzen transferieren.

Bischof/Possart (1982) systematisieren verschiedene Adhäsionstheorien, indem sie auf erster Ebene „mechanische“ und „spezifische Adhäsionsmodelle“ differenzieren (vgl. Abbildung 1).



Das „**mechanische Adhäsionsmodell**“ basiert auf der Annahme, dass das Adhärens (in diesem Fall die humane Haut) und das Adhäsiv nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip bzw. wie Druckknöpfe mechanisch verankert werden. Dabei breitet sich das zunächst flüssige Adhäsiv auf dem Adhärens aus, fließt in die kleinen Poren, verhärtet sich und schafft so eine Verankerung mit der Oberfläche. In der Weiterentwicklung dieser mechanischen Adhäsionstheorie bekommt der „verankernde“ Effekt eine nachgeordnete Rolle. Stattdessen wird der Fokus auf die mit der Rauigkeit der Adhärensfläche korrelierenden Oberflächenvergrößerung und damit Erweiterung der wirksamen Kontaktfläche gelegt, die die Haftung verstärkt (Bischof/Possart 1982). Bezogen auf Mucoadhäsion sprechen Chickering III/Mathiowitz (1999) von mechanischen und physikalischen Bindungen zwischen der Mucosa und einem Polymer, die auf Penetration beruhen und von der Flexibilität der chemischen Ketten wie auch von deren Diffusionskoeffizienten abhängig sind. Die mechanische Adhäsion könnte ebenfalls eine wesentliche Rolle bei der Haftung von Partikeln auf der Haut spielen. Kleinere Partikel haften mengenmäßig besser als größere Partikel (Kissel et al. 1996, Jeffrey et al 1989). Laut Reng (1979) lassen sich Partikel mit einer Größe unter $0,1\mu\text{m}$ nur schwer von der Haut entfernen.

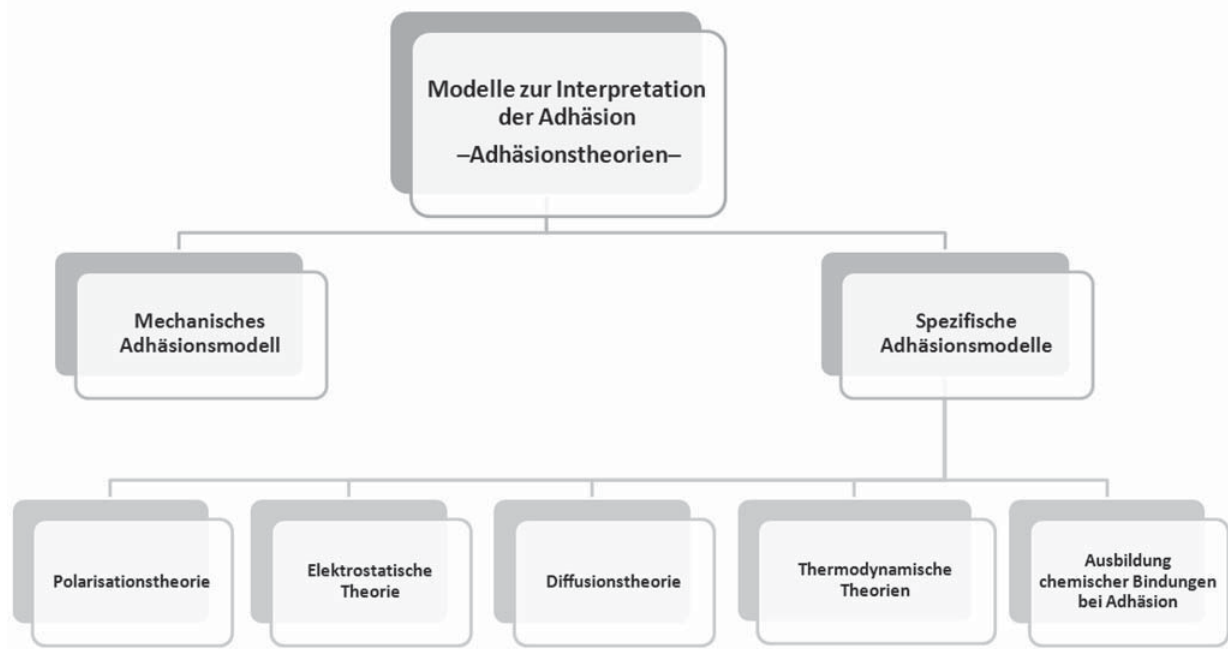


Abbildung 1: Übersicht über Modelle zur Interpretation der Adhäsion – Adhäsionstheorien und ihre Grundlagen in Anlehnung an Bischof/Possart (1982, modifiziert)



Neben dieser Theorie der „mechanischen Adhäsion“ gibt es weitere „spezifische Adhäsionsmodelle“ (Bischof/Possart 1982), die im Folgenden erläutert werden.

Gemäß Bischof/Possart (1982) führt mit der „**Polarisationstheorie**“ erstmals De Bruyne in den 30er Jahren die Adhäsion auf elektrische Wechselwirkungen molekularer Dipole zurück: Sowohl das Adhärens als auch das Adhäsiv müssen einen Dipolcharakter aufweisen und sich bis auf einen Abstand von ca. 5×10^{-8} cm nähern, um aneinander haften zu können. Die beste Adhäsion werde dabei erzielt, wenn die Dipolmomente des Adhärens und des Adhäsivs annähernd gleich groß sind. Polare Gruppen wie Hydroxyl- und Carboxylgruppen erhöhen die Haftung durch mögliche Ausbildung von Dipolwechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen oder chemischen Bindungen. Die Theorie erkläre nicht die Tatsache, dass auch unpolare Substanzen adhären (Bischof/Possart 1982).

In den 50er Jahren entsteht auf Grundlage von De Bruynes die „**elektrostatische Adhäsionstheorie**“ („Electronic Theory“) nach Derjagin (Bischof/Possart 1982). Hiernach streben Körper (Adhärens und Adhäsiv) zu einem thermodynamischen Gleichgewicht an ihrer Kontaktstelle (gleiche chemische Potentiale). Wenn mobile Ladungsträger existieren, entsteht durch Ladungsträgerdiffusion eine elektrische Doppelschicht am Kontaktpunkt. Diese Doppelschicht besteht aus einer positiven und einer negativen Raumladung (elektrisches Kontaktpotential; Adhäsion zwischen Polymer-Polymer oder Polymer-Metall; Bischof/Possart 1982). Laut Chickering III/Mathiowitz (1999) ist bislang ungeklärt, ob die elektrostatischen Kräfte der Grund für oder das Ergebnis von dem Kontakt zwischen Adhäsiv und Adhärens sind.

In den 60er Jahren wird die „**Diffusionstheorie**“ als Adhäsionstheorie entwickelt. Grundlage bildet die Brownsche Molekularbewegung, die bewirkt, dass Kettenmoleküle oder Molekülsegmente zwischen den Phasen (Adhäsiv und Adhärens) hin und her diffundieren. Die Diffusionstheorie umfasst auch unpolare Substanzen. Damit die Diffusionstheorie greifen kann, müssen verschiedene Voraussetzungen erfüllt sein: Die Substanzen müssen mischbar bzw. verträglich sein und eine Affinität zueinander besitzen (Bischof/Possart 1982): „*Similia similibus solvuntur*“ bzw. zu Deutsch „Ähnliches löst sich in



Ähnlichem“ (Latscha et al. 2011). Die Diffusion – auch in dichten Systemen – muss möglich sein. Dafür werden freie Plätze/Volumina benötigt. Daneben ist die relative Größe des diffundierenden Segmentes zum freien Volumen entscheidend, die Kontaktzeit muss ausreichend lang und die Temperatur ausreichend hoch sein (2. Ficksches Diffusionsgesetz; Polymerphysik; die Einstellung des stabilen Zustands erfolgt langsam). Im polymeren Festkörper findet dann in Abhängigkeit von seinem Energiegehalt eine Selbstdiffusion (zufällige Richtung in Abwesenheit äußerer Kraftfelder) von Segmenten statt (Autoadhäsion; Bischof/Possart 1982).

Parallel zur Diffusionstheorie entstehen in den 60er Jahren die „**thermodynamischen Theorien**“ der Adhäsion (Bischof/Possart 1982). Sie basieren auf der Erkenntnis, dass bevor Adhäsiv und Adhärens aneinander haften, eine Oberflächenbenetzung erfolgen muss. Die Benetzung ist hierbei von dem energetischen Zustand der Teilchen abhängig. Zu einer Spreitung (=völligen Benetzung) kommt es, wenn der energetische Zustand der Phasengrenze günstiger ist als der im Inneren der Flüssigkeit. Die Oberflächenbenetzung bzw. Feuchtigkeit als Adhäsionsverstärker spielt eine wichtige Rolle beim Haftungsvermögen von Erdschmutz/Erdpartikeln an der Haut (Kissel et al. 1996) oder auch an glatten Oberflächen von z.B. landwirtschaftlichen Nutzfahrzeugen (Ren et al. 2001). Dabei sind neben der Oberflächenspannung des Wassers auch die Kapillarkräfte in den Partikeln und die Viskosität der Verbindung entscheidend. Je höher die Viskosität, desto stärker die Adhäsion. Die Oberflächenspannung und auch die Viskosität des Wassers wiederum korrelieren mit der Temperatur: Je höher die Temperatur, desto niedriger sind die Oberflächenspannung und die Viskosität (Ren et al. 2001).

Eine weitere Adhäsionstheorie begründet den Zusammenhalt zwischen Adhäsiv und Adhärens mit der Ausbildung chemischer Bindungen. Dabei entstehen feste kovalente Bindungen oder die Haftung wird durch schwächere sekundäre Kräfte wie Ionenbindungen, van-der-Waals-Kräfte oder Hydrogenbindungen verursacht (Chickering III/Mathiowitz 1999).

Laut Venkatraman/Gale (1998) und Kenney et al. (1992) müssen zur dermalen Adhäsion zwei Grundsätze erfüllt sein:



1. Die Oberflächenspannung (Oberflächenenergie) des Adhäsivs muss der der Hautoberfläche entsprechen oder geringer sein (Thermodynamik).
2. Das Adhäsiv muss beweglich sein, eine gewisse Kinetik aufweisen, um einen engen Kontakt zur Haut herstellen zu können (Diffusionstheorie; Venkatraman/Gale 1998).

1.2 Haut als Adhärenz

Die Haut ist die äußerste Schicht des Körpers. Sie schützt gegen chemische, physikalische und mechanische Einwirkungen und soll ein Eindringen körperfremder Substanzen (z.B. Mikroorganismen und Schmutzpartikel) verhindern. Zusätzlich bildet die Haut durch Regulation des transepidermalen Wasserverlustes (TEWL) eine effektive Barriere gegen übermäßigen Wasserverlust an die Umgebung. Über Schweißdrüsen und die Möglichkeit der Gefäße zur Vasodilatation und Vasokonstriktion in der Dermis wirkt die Haut an der Wärmeregulation des Körpers mit. Als Sinnesorgan kann sie verschiedene Reize wie Berührungs-, Druck-, Temperatur- und Schmerzreize wahrnehmen (Thews et al. 1999, Fartasch 2002, Schürer/Kresken 2000).

Um eine Verschmutzung der Haut als solche zu erkennen, muss sie sich farblich oder strukturell von der Haut unterscheiden. Im Kontext der Schmutzidentifizierung sind also Hautfarbe und die Haptik bzw. die Oberflächenstruktur (mechanisches Adhäsionsmodell) der Haut relevant. Letzteres, in Kombination mit den chemischen Eigenschaften der Hautoberfläche, wird zusätzlich entscheidend, wenn die Haut im engeren Sinn als Adhärenz betrachtet wird.

Im Folgenden wird zunächst grob der Aufbau der Haut skizziert, um anschließend die Hautfarbe, das Hautoberflächenrelief und die chemischen Eigenschaften der Hautoberfläche zu erläutern.

1.2.1 Aufbau der Haut

Die Haut kann grob in drei Schichten differenziert werden: die Subkutis als unterste Schicht aus lockerem Bindegewebe (Unterhaut; Übergang zu darunter liegenden Muskeln und Sehnen), das darüberliegende Korium mit Blutgefäßen (auch Dermis oder Lederhaut) und die Epidermis als Oberhaut mit den Anhangsgebilden (Drüsen, Haare, Nägel). Die Epidermis wiederum weist verschiedene Schichten auf. Von innen nach außen lassen sich die