



Spolvätskor för behandling av
akut exponering för fluorväte-
syra och andra starka syror och
baser

Kunskapsöversikt

Kunskapsöversikt

Spolvätskor för behandling av akut exponering för fluorvätesyra och andra starka syror och baser

Mattias Öberg, Bengt Sjögren, Anders Boman, Gunnar Johanson
Institutet för Miljömedicin, Karolinska Institutet

Stockholm
December 2010

Förord

Arbetsmiljöverket initierade hösten 2009 en oberoende utvärdering av spolvätskor mot frätande ämnen. Utvärderingen gäller dokumentationen kring två produkter, Hexafluorine och Diphoterine, inklusive praktiska erfarenheter av användningen av dessa saneringsmedel.

Frågeställningar som enligt uppdraget skulle utredas var effekten vid sköljning omedelbart efter exponering på skadeplatsen samt effekten vid avspolning längre tid efter exponeringen till exempel på en akutmottagning. I övrigt ville Arbetsmiljöverket belysa olika mekanistiska resonemang och resultat från experimentella studier. Därtill skulle utvärderingen även innehålla information om kliniska erfarenheter, användarnas uppfattningar och vittnesmål, förhållningssätt i andra länder samt en behovsanalys av ytterligare forskning och utvärdering.

IMM är en forskningsinstitution vid Karolinska Institutet samt ett nationellt expertorgan inom miljömedicinen. IMM:s övergripande mål är att på vetenskaplig grund medverka till att befolkningen skyddas från skadliga fysikalisk/kemiska miljöfaktorer och främja en god hälsa för befolkningen genom gynnsamma miljöbetingelser. I arbetet med denna kunskapsöversikt har information hämtats från vetenskaplig litteratur samt genom kontakter med företag, organisationer och myndigheter. Några egna försök eller kemiska analyser har inte genomförts.

Rapporten har författats av Mattias Öberg, med dr, Bengt Sjögren läkare och med dr, Gunnar Johanson, professor, samtliga vid enheten för arbetsmiljötoxikologi, samt Anders Boman, docent, vid enheten för arbets- och miljödermatologi. I arbetet har även Matias Rauma, med dr, vid enheten för arbetsmiljötoxikologi lämnat synpunkter. Fotografier är tagna av Mattias Öberg med tillstånd av säkerhetsansvarig på respektive arbetsplats.

Innehåll

Förord	2
Innehåll	3
Sammanfattning	4
Summary in English	6
Bakgrund	8
Starka syror och baser	8
Rekommendationer och föreskrifter	11
Klassificering och kvalitetskontroll	14
Hexafluorine	14
Diphoterine	21
Tillbud och händelser i Sverige	27
Erfarehetsbeskrivningar	30
Användning internationellt	33
Slutsatser och rekommendationer	34
Appendix I	37
Appendix II	41
Referenser	47

Sammanfattning

Frätande syror och baser är vanligt förekommande på svenska arbetsplatser. Arbetsmiljöverket har till uppgift att ta fram föreskrifter och allmänna råd om vilken förstahjälpen-utrustning som ska finnas på arbetsplatser där sådana kemikalier förekommer och det därmed finns risk för frätskador. Idag saluförs två särskilda spolvätskor avsedda för personsanering, Hexafluorine för att motverka frätskador och förgiftning av fluorvätesyra och Diphoterine för att motverka frätskador av syror och baser. Det är okänt hur ofta arbetare utsätts för stänk, översköljning eller dylikt av starkt frätande ämnen och det har länge funnits en diskussion om effekten av de nämnda produkterna.

Hexafluorine och Diphoterine är klassificerade som medicintekniska produkter (Klass IIa) och har genomgått en rad olika toxicitetstester. Sammantaget visar klassificeringen jämte redovisade toxicitetstester och fallbeskrivningar att produkterna kan betraktas som ofarliga att använda.

När det gäller effektiviteten av Hexafluorine, som är särskilt framtaget för att effektivt sanera personer som exponerats för fluorvätesyra, presenterar tillverkaren fyra mekanismer: (1) mekanisk avlägsning, (2) neutralisering av vätejoner, (3) kelering av fluoridjoner, samt (4) sanering genom osmotiskt styrt vätskeflöde ut från den skadade vävnaden. Det mekaniska avlägsnandet genom spolning framstår som en rimlig och betydelsefull mekanism med tanke på att Hexafluorine i densitet och viskositet liknar vatten. Den buffrande kapaciteten har verifierats i flera olika studier in vitro och in vivo. Den kelerande effekten har inte gått att verifiera eftersom innehållet i produkten hemlighålls av företagsekonomiska hänsyn. Hexafluorine är visserligen en hyperosmotisk vätska men det är oklart i vilken mån detta bidrar till effekten, särskilt när det gäller exponering av hud som är förhållandevis impermeabel.

Även om antalet studier är begränsat tyder befintliga studier på att Hexafluorine kan lindra effekterna av fluorvätesyra i ögonen, i de fall då spolningen påbörjas omedelbart, och att effekten då är bättre än motsvarande sanering med vatten eller kalciumglukonat. Den positiva effekten av Hexafluorine stöds i viss mån även av flera fallstudier. Dessa är dock knapphändigt beskrivna, särskilt när det gäller exponeringsbedömningen. I dokumentationen från arbetsplatsolyckor finns även uppgifter om initial smärtlindring av Hexafluorine, vilket skulle kunna tyda på snabb normalisering av pH och fluoridjonhalt. När det gäller hudexponering tyder befintliga studier på att både Hexafluorine och kalciumglukonat kan förhindra kemisk brännskada, men att kalciumglukonat kan kräva upprepad behandling. Ett par djurstudier tyder på att effekten av Hexafluorine är likvärdig med eller sämre än av vatten och kalciumglukonat efter en kraftigare exponering, då systemiska effekter redan börjat uppkomma. Vår slutsats är därför att Hexafluorine är att föredra om spolning inleds omedelbart, och särskilt om behandlingen kan tidigareläggas. Det är dock tveksamt om Hexafluorine är att föredra framför vatten och kalciumglukonat i de fall då behandlingen inleds när en allvarligare kemisk brännskada redan uppstått, vilket kan vara relevant vid akut omhändertagande inom sjukvården.

När det gäller Diphoterine anger tillverkaren fyra verkningsmekanismer: (1) mekanisk avlägsning, (2) neutralisering av såväl syror som baser genom att produkten har amfotära egenskaper, (3) att genom osmos skapa ett vätskeflöde ut från den skadade vävnaden samt (4) att "neutralisera" korrosiva och irriterande ämnen. Utifrån vår genomgång av det vetenskapliga underlaget anser vi att de två första mekanismerna kan anses bevisade, medan de två senare saknar tillräckligt stöd i det tillgängliga dataunderlaget.

Flertalet studier av Diphoterine som ögonsköljvätska har studerat effekter efter ögonstänk av NaOH. Ett genomgående mönster är att Diphoterine och ögonsköljprodukter med borat-buffert ger bäst behandlingsresultat. Spolning med rent vatten ger näst bästa resultat medan isoton saltlösning och fosfatbuffert visar på relativt dåliga resultat. När det gäller den osmotiska verkningsmekanismen finns en diskussion om huruvida en hyperton lösning, som Diphoterine, kan "dra" ut skadliga ämnen ur hornhinnan. Vissa studier, bland annat jämförelser mellan rent vatten och isoton saltlösning, tyder tvärtom på att hypotona lösningar skulle kunna ha en positiv effekt genom att det frätande ämnet späds ut då vatten tränger in i den skadade vävnaden.

Antalet studier av Diphoterine som behandling av exponerad hud är begränsat men en tillsynes välgjord studie med systematisk uppskattning av både exponering och hälsoutfall jämför sanering med Diphoterine respektive vatten. Resultatet visar att Diphoterine gav minskat antal personer med frätskada, liksom minskat antal med svårare kemisk brännskada. Studiens slutsatser stöds även av djurstudier och andra fallstudier. Sammantaget finns visst stöd för positiva effekter av Diphoterine för personsanering av starka syror och baser. Effekten på andra korrosiva eller irriterande ämnen har inte gått att utvärdera på grund av bristande dataunderlag.

I ett försök att uppskatta hur vanligt förekommande arbetsolyckor med starka syror och baser är i Sverige har vi jämfört Arbetsmiljöverkets databas över inkomna anmälningar med Giftinformationscentralens databas över inkomna förfrågningar. En preliminär bedömning är att det finns en kraftig underrapportering till Arbetsmiljöverket när det gäller olyckor med potentiellt frätande produkter. Per år inkommer ca 50 anmälningar till Arbetsmiljöverket, medan Giftinformationscentralen tar emot ca 430 förfrågningar relaterade till arbetsolyckor, där viss eller klar risk för hälsopåverkan föreligger. En kraftig underrapportering kan riskera att arbetsmiljörisker inte systematiskt upptäcks och att felaktiga prioriteringar görs i samhällets arbete med att förebygga ohälsa i arbetslivet. Utifrån studiebesök i svensk industri kan vi konstatera att användarna i huvudsak rapporterar positiva erfarenheter av de två spolvätskorna. Produkterna upplevs som praktiska och lättanvända. Man framhåller även fördelen att samma produkt (Diphoterine) kan användas på flera typer av kemikalier samt upplever att den fungerar bättre än vatten, bl.a. därför att man ständigt bär med sig spolvätskan. Det sistnämnda är en särskild fördel om man fått stänk i ögonen, vilket ofta ger blefarospasm (muskelskramp i ögat) och desorientering, vilket gör det svårt att snabbt komma till en stationär ögondusch.

Det har varit svårt att få en tydlig bild av hur omfattande användningen av spolvätskor är i andra länder. Produkterna är klassificerade för användning inom EU och säljs i flertalet europeiska länder samt även till andra delar av världen. De används inom flera stora internationella koncerner, dock inte i USA eftersom produkterna saknar tillstånd och godkännande från US Food and Drug Administration (FDA).

Summary in English

Chemicals are commonly used in Swedish workplaces and many common substances are highly corrosive acids and bases. The Swedish Work Environment Authority is responsible for developing regulations and guidelines on what first aid equipment that should be provided in areas where these types of chemicals are present. Today two specific products are sold as irrigation fluids for personal decontamination of hydrofluoric acid (Hexafluorine) and other strong acids and bases (Diphoterine). It is unknown how often workers are exposed to highly corrosive acids and bases and it has long been a debate on the efficacy of these products. The Swedish Work Environment Authority has therefore commissioned this independent review of the literature and a compilation of experiences from industrial users.

Hexafluorine and Diphoterine is classified as a medical device (Class IIa) and the products have undergone a variety of toxicity tests. Taken together, the classification, the reported toxicity tests and case reports show that the products can be considered safe to use.

With regard to the effectiveness of Hexafluorine, which is specially formulated to effectively decontaminate people exposed to hydrofluoric acid the manufacturer propose four mechanisms: (1) mechanical removal, (2) neutralization of hydrogen ions, (3) chelation of the fluoride ions, and (4) remediation by osmotically driven fluid flow out from the damaged tissue. The mechanical mechanism appears plausible, given that Hexafluorine in density and viscosity is similar to water. The buffering capacity has been verified in several studies in vitro and in vivo. The chelating property has not been possible to verify because the content of the product is kept secret due to commercial considerations. Hexafluorine is indeed a hyper-osmotic fluid under normal physiological conditions, but it is unclear to what extent this contributes to the effect, particularly with regard to exposure of the skin.

Although the number of studies is limited, existing studies suggest that Hexafluorine can protect from the effects of hydrofluoric acid in the eye if the irrigation has begun immediately. The effect seems to be better than after irrigation with water or use of calcium gluconate. The positive result is also supported by several case studies, which however are subject to considerable uncertainties related to the exposure assessment. The documentation of workplace accidents also includes data on initial pain relief, which could indicate the rapid normalization of pH and fluoride ions. In the case of dermal exposure existing studies indicate that both Hexafluorine and calcium gluconate may prevent chemical burn, but that calcium may require repeated treatment. A few animal studies suggest that the effect of Hexafluorine in comparison with water and calcium gluconate is limited after heavy exposure causing a risk of systemic effects. Our conclusion is therefore that Hexafluorine works more effectively than water when the irrigation begins immediately, but it is doubtful if the product can prevent systemic effects after skin exposure if chemical burn has already developed. It can therefore be questioned if Hexafluorine should be used for secondary treatment e.g. at the hospital.

For Diphoterine the manufacturer suggests four mechanisms: (1) mechanical removal, (2) neutralization of both acids and bases (amphoteric properties), (3) by osmosis create a fluid flow out from the damaged tissue, and (4) "neutralization" of corrosive and irritant substances. Based on our review of the literature, we believe that the first two

mechanisms are plausible while the latter two do not have enough support in the available data base.

Most studies of Diphoterine as eye wash fluid have studied the effects after exposure to NaOH. A consistent pattern is that the best results are given when Diphoterine or other eye wash products with borate buffer. The second best results are found related to irrigation with water, while isotonic saline solution shows relatively poor results. There is an ongoing discussion regarding the osmotic mechanism of action. Is a hypertonic solution, such as Diphoterine, able to decrease the amount of harmful substances from the cornea? Some studies suggest rather that a hypotonic solution may have a positive effect. Other arguments supporting this statement are first that the osmolarity of the exposed eye can be increased, thereby reducing the osmotic pressure from Diphoterine, and secondly that isotonic saline consistently shows poor results as compared with water (hypotonic).

The number of studies related to Diphoterine is limited but a seemingly well-done study with systematic assessment of both exposure and health outcomes compares the results from initial treatments with water with that of Diphoterine. The result clearly shows that Diphoterine, at the surveyed workplaces, in comparison with water reduced the number of injuries in total, and also reduce the number with severe chemical burns. With the support from experimental studies and case reports, there is support for the positive effects of Diphoterine for personal decontamination of strong acids and bases. The effect of other corrosive or irritant substances was not possible to evaluate due to lack of data.

In an attempt to estimate the number of occupational accidents with strong acids and bases in Sweden, we compared the database of reports to the Work Environment Authority with the number of incoming inquiries to the Poisons Information Centre. A preliminary comparison shows that there seem to be a substantial under-reporting to the Swedish Work Environment Authority. Annually, about 50 reports are registered at the Swedish Work Environment Authority, while the Poisons Information Centre receives about 430 inquiries related to occupational accidents. A significant under-reporting may result in undiscovered health risks and wrong priorities in the efforts to protect from occupational health risks.

Based on visits in the Swedish industry, we note that users of Hexafluorine and Diphoterine give predominantly positive opinions. The products are perceived as practical and easy to use, the users also emphasize the advantage that the same product can be used on multiple types of chemicals and experience that it works better than water. The time factor is a very important factor for the effective treatment and availability is thus critical. For example, most people exposed in the eyes immediately suffer from blepharospasm with disorientation as a result. This may make it difficult to quickly enough get to an emergency station in comparison to constantly carry around the irrigation fluid.

With regard to international use, it has been difficult to get a clear picture of the extent of use. In several cases, use of the products occurs within major international corporations with several factory sites. The products are also classified for use within the EU and are sold in most European countries and also to other parts of the world. They are not used in the U.S. because the products do not have permission and approval from the U.S. Food and Drug Administration (FDA).

Bakgrund

Kemiska ämnen är vanligt förekommande på svenska arbetsplatser. Några av de baskemikalier som används är starkt frätande syror eller baser. Till frätande ämnen hör normalt baser med pH över 11,5 och syror med pH under 2. Även andra egenskaper än pH kan ge upphov till allvarliga frätskador. Det gäller vissa oxiderande ämnen (t.ex. vissa kromater, peroxider), vävnadsfixerande ämnen (t.ex. fenol, formaldehyd), alkylerande ämnen (t.ex. vissa cytostatika), ytspänningsnedsättande ämnen (t.ex. kvartära ammoniumföreningar) och långkedjiga aminer.

Efter att ha undersökt riskerna med kemiska ämnen på en arbetsplats ska arbetsgivaren fatta beslut om lämplig arbetsmetod, arbetsutrustning, var arbetet ska utföras, vilka skyddsåtgärder som krävs, vilka instruktioner arbetstagarna ska få och vilken olycksberedskap som behövs. Vilken utrustning som ska finnas för första hjälpen vid en arbetsplats regleras i §§8-10 i Arbetsmiljöverkets föreskrifter om första hjälpen och krisstöd (AFS 1999:7). I föreskriftens bilaga anges även två antidoter mot fluorvätesyra (kalciumglukonat-lösning/ gel och Hexafluorine). I övrigt rekommenderas sköljning med vatten.

Idag säljs två särskilda produkter som spolvätskor för starka baser och syror; Hexafluorine och Diphoterine. Tillverkaren, det franska företaget Prevor, rekommenderar användning av dessa produkter framför användning av vatten (Prevor 2007). I Sverige saluförs Hexafluorine och Diphoterine inom delar av svensk industri för att skydda personal från effekter av exponering för fluorväte (Hexafluorine) och andra starka syror och baser eller ämnen med liknande egenskaper (Diphoterine). Det är okänt hur utbredd användningen av dessa spolvätskor är. Det är även okänt hur ofta arbetare utsätts för stänk/översköljning med syror och baser.

Starka syror och baser

Fluorvätesyra (HF)

Fluorvätesyra (HF) används bland annat för etsning av glas och emalj, rostborttagning och rengörning av mässing och kristall samt vid tillverkning av kretskort och betning av rostfritt stål. Koncentrerad HF transporteras som komprimerad gas, men HF löser sig lätt i vatten och bildar färglös fluorvätesyra, som förekommer i produkter i varierande koncentrationer. (ATSDR 2010). I Sverige används ca 3 000 ton årligen i 115 olika kemiska produkter huvudsakligen inom metallindustrin (SPIN 2008).

HF kan orsaka allvarliga akuta hälsoeffekter både på kontaktstället och djupare in i vävnaden samt ge allvarliga systemtoxiska effekter (Arbete och Hälsa 2005:17; ATSDR 2010). Vätejonen skapar lokala frätskador medan fluoridjonen tränger djupare in i vävnaden och orsakar såväl lokal celledöd som systemtoxicitet genom hypokalcemi och hypomagnesimi, som i vissa fall kan leda till livshotande hjärtarytmier. Beroende på koncentration och varaktighet, leder hudkontakt till smärta, rodnad i huden och djup, långsamt läkande brännskada. Koncentrationer på mer än 50 % (inklusive vattenfri HF) leder omedelbart till svår smärta och en vitaktig missfärgning av huden. Koncentrationer från 20 % till 50 % kan ge smärta och svullnad, som kan vara upp till 8 timmar.

Koncentrationer på mindre än 20 % orsakar nästan ingen akut smärta vid kontakt men kan orsaka fördröjd allvarlig skada 12 till 24 timmar senare. Exponering av ögonen leder till en omedelbar irritationseffekt och kan orsaka direkt vävnadsskada, svullnad samt celldöd på grund av bristande blodtillförsel.

Tabell 1. Kemiska och fysikaliska egenskaper för fluorvätesyra

Fluorvätesyra	
CAS Nr	7664-39-3
Kemisk formel	HF
Molekylvikt	20,01
Kokpunkt	19,5 °C
Smältpunkt	83 °C

Källa: Arbete och hälsa 2005:17

Starka syror

Svavelsyra är en färglös (ren) till mörkt brun vätska som är mycket korrosiv och utvecklar värme i kontakt med vatten. Ämnet bildas/tillverkas vanligen som en biprodukt i annan verksamhet. Bolidens smältverk Rönnskärsverken utanför Skellefteå är till exempel en stor svensk producent av svavelsyra. Svavelsyra är världens i volym räknat mest använda kemikalie och används bland annat i batterier, som pH-reglerare, processkemikalie och rengöringsmedel (Arbete och hälsa 2009:7). I Sverige används årligen ca 340 000 ton svavelsyra i hundratals olika produkter (SPIN 2008).

Saltsyra är en färglös till gulaktig starkt frätande vätska, som produceras i koncentrationer upp till 38 % HCl i vatten. Den används bland annat inom metallindustri, som processkemikalie och inom livsmedelsindustrin (Arbete och Hälsa 2009:7). I Sverige används ca 32 000 ton årligen (SPIN 2008).

Salpetersyra är som rent ämne en färglös vätska som anses svår att framställa på grund av sin reaktivitet. Syran används bland annat vid tillverkning av sprängmedel och konstgödsel (Arbete och Hälsa 2009:7). Ämnet används även tillsammans med fluorvätesyra för betning av rostfritt stål. Ca 23 000 ton salpetersyra används årligen i Sverige (SPIN 2008).

Alla dessa starka syror är korrosiva med salpetersyra som den kraftigaste (>5 % klassas som korrosivt). Svavelsyra klassas som korrosivt i koncentrationer >15 % och saltsyra vid >25%. Vid lägre koncentrationer är syrorna irriterande. Vid kontakt med hud eller ögon orsakar dessa starka syror kemisk brännskada på grund av kraftig dehydrering och värmeutveckling (Arbete och Hälsa 2009:7).

Tabell 2. Kemiska och fysikaliska egenskaper för några vanliga starka syror

	Svavelsyra	Saltsyra	Salpetersyra
CAS Nr	7664-93-9	7647-01-0	7697-37-2
Kemisk formel	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃
Molekylvikt	98,08	36,46	63,02
Kokpunkt	338 °C (98%)	110 °C (20%)	121 °C (70%)
Smältpunkt	10 °C (100%)	-85 °C (25%)	-42 °C (70%)

Källa: Arbete och hälsa 2009:7

Starka baser

Natriumhydroxid är en substans som vanligen förekommer i form av pellets eller som 45-75% vattenlösning. Den är en stark bas och löser sig i vatten under värmeutveckling, varvid en dimma kan uppstå. Natriumhydroxid är en mycket vanlig industrikemikalie och i Sverige används 364 000 ton årligen i över 2 000 kemiska produkter (SPIN 2008). Den används bland annat för framställning av papper, tvål, aluminium, petroleumprodukter, men även för rengöring av metaller och som propplösare. Natriumhydroxid är starkt frätande redan vid lösningar med 5 % och huvuddelen av all natriumhydroxid säljs som lösningar med koncentration av 50 % eller 73 %. Applikation av en 0,12 % lösning under ocklusion på intakt hud under 1 timme orsakade hudirritation på människa. Då en volym på 0,1 ml av en 0,5 % lösning applicerades i kaninöga iakttogs ingen irritation, medan 0,003 ml av en 10 % lösning gav en reversibel ögonskada och 0,01 ml av samma 10 % lösning gav upphov till svåra ögonskador (Arbete och Hälsa 2000:21).

Kaliumhydroxid är en stark bas som har många likheter med natriumhydroxid när det gäller egenskaper och toxicitet. Kaliumhydroxid används bl. a. för tillverkning av såpa, i färgborttagnings- och rengöringsmedel och årligen används ca 6 000 ton i Sverige (SPIN 2008). Även mycket små mängder kaliumhydroxid vid en sekunds exponering kan vara tillräckligt för att framkalla nekros. Ögonirritation har studerats hos kanin. En 5 % kaliumhydroxidlösning var frätande på ögat medan en 0,1 % lösning inte gav någon effekt. Vid hudapplicering på gnagare var 5 % lösning starkt frätande (Arbete och Hälsa 2000:21).

Ammoniak är vid normalt tryck och temperatur en färglös gas med stickande lukt. Ammoniak löser sig mycket bra i vatten och förekommer också ofta som vattenlösning, vanligen 28-30 %. Lösningar som är mer koncentrerade än 25-30 % avger lätt gasformig ammoniak vid normala temperaturer. I vatten bildar ammoniak en basisk lösning, ammoniumhydroxid, ofta kallat "ammoniak". Användningsområden inkluderar rengöringsmedel och tillverkning av handelsgödsel och plaster. I Sverige används ca 224 000 ton årligen (SPIN 2008).

Ammoniak verkar irriterande och frätande på hud och slemhinnor (Arbete och Hälsa 2006:9). Flera fall av allvarliga ögonskador med bl.a. glaukom och linsgrumling har rapporterats vid spray eller stänk i ögat av ammoniak i vattenfri form eller som koncentrerad lösning. Efter att en droppe 9 % ammoniumhydroxidlösning oavsiktligt droppats i ett öga förstördes det mesta av hornhinnans epitel trots att ögonsköljning påbörjades inom 10 sekunder. Ögat läkte inom 3-4 dagar utan bestående skador (Grant och Schuman, 1993 citerat i Arbete och hälsa 2006:9). Svåra hudskador, speciellt i samband med användning av vattenfri ammoniak som gödselmedel inom jordbruket, har också rapporterats (Wibbenmeyer et al., 1999 och Amshel et al., 2000 citerat i Arbete och hälsa 2006:9).

Tabell 3. Kemiska och fysikaliska egenskaper för några vanliga starka baser

	Natriumhydroxid	Kaliumhydroxid	Ammoniak
CAS Nr	1310-73-2	1310-58-3	7664-41-7
Kemisk formel	NaOH	KOH	NH ₃
Molekylvikt	40,01	56,11	17,03
Kokpunkt	1390°C	1320 °C	33,35 °C
Smältpunkt	318,4 °C	360 °C	77,74 °C

Källa: Arbete och hälsa 2000:21, 2006:9

Rekommendationer och föreskrifter

Arbetsmiljöverket

Arbetsmiljöverket har tagit fram föreskrifter och allmänna råd om första hjälpen och krisstöd (AFS 1999:7), se nedan. Råden anger att man bör påbörja spolning direkt efter ögonstänket [oklart vad som gäller för spill på huden] och att man fortsätter under en lång tid. Det anges också att det finns antidoter mot fluorvätesyra (kalciumglukonatlösning/gel, Hexafluorine). Dessa antidoter utgör enligt rådet receptbelagda läkemedel och ordineras av läkare. Detta är inte korrekt när det gäller Hexafluorine, vilket är klassat som medicinteknisk produkt. Det finns även en allmän hänvisning till Läkemedelsbokens avsnitt om frätande ämnen.

Utdrag ur Arbetsmiljöverkets föreskrifter om första hjälpen och krisstöd (AFS 1999:7)

” 8 § Vid alla arbetsställen skall i tillräcklig omfattning finnas utrustning för första hjälpen. Utrustningen skall vara anpassad efter riskerna i verksamheten. Den skall vara varselmärkt med skylt och vara lätt att komma åt...”

”9 § Där det finns risk för att ämne som kan ge ögonskada kan stänka eller på annat sätt komma in i ögat, och där omedelbar ögonspolning behövs för att hindra skada, skall anordning för ögonspolning finnas i omedelbar närhet av arbetsplatsen. Anordning för ögonspolning skall vara lätt att utlösa och att använda. Anordning för ögonspolning skall möjliggöra tillräckligt effektiv och varaktig spolning för att hindra ögonskada eller fortsatt skadeutveckling. Där ämnen hanteras som kräver minst 15 minuters spoltid skall spolvätskan vara tempererad. Installation av till dricksvattennätet fast ansluten anordning för ögonspolning med tempererat vatten skall alltid övervägas. Den skall vid behov kompletteras med portabel anordning av engångstyp. Spolvätskan skall vara av god kvalitet. Spolanordningens funktion skall kontrolleras regelbundet. Detta skall dokumenteras minst en gång varje halvår. Rutiner skall finnas för byte av ögonspolflaskor före deras utgångsdatum.”

”10 § Där det finns risk för översköljning med ämne som kan skada huden eller lätt tas upp genom denna samt där risk för brännskada finns skall nöddusch finnas i nära anslutning till arbetsplatsen...”

Läkemedelsboken, Giftinformationscentralen och RIB

Apoteket producerar Läkemedelsboken i syfte att ge aktuell kunskap om optimal och kostnadseffektiv terapi och inkluderar bland annat rekommendationer för behandling av personer som exponerats för fluorvätesyra. Rekommendationer om fluorvätesyra och andra starka syror och baser sammanfaller i huvudsak med sjukvårdsinformationen som kan erhållas via Giftinformationscentralen och i RIB (databas för beslutsstöd vid räddningsinsatser utgiven av Myndigheten för samhällsskydd och beredskap, MSB).

Sammanfattningsvis rekommenderas följande:

Vid hudexponering av HF

- o Skölj med rikliga mängder vatten
- o Efter avtorkning gnider man in huden med kalciumglukonatgel, alternativt om gel inte finns tillgängligt används kalciumlösning.
- o Vid exponering för koncentrerad HF motsvarande >1% av kroppsytan (ex. handflata) eller >5% av kroppsytan (ex. hand samt underarm) ges kalcium systemiskt eller injiceras lokalt.

Vid ögonstänk av HF

- o Spola omgående och ihållande med mjuk vattenstråle. Vid kraftig exponering spolas snarast med utspädd kalciumglubionatlösning (10 ml injektionsvätska, 9 mg Ca/ml + 100 ml natriumklorid 9 mg/ml).
- o Droppa 3–4 droppar kalciumglubionatlösning i ögat med 2–3 timmars intervall i 1/2–1 dygn.

Vid hudexponering av syror och baser

- o Spola omedelbart med stora mängder vatten
- o Tvätta därefter noggrant med tvål och vatten och sedan fortsatt spolning
- o För lut gäller att sköljningen bör fortgå tills huden inte längre känns hal.
- o Frätskador behandlas som brännskador.

Vid ögonstänk av syror och baser

- o Spola omedelbart med vatten, fysiologisk koksaltlösning eller Ringer-acetat.

Säkerhetsdatablad

När kemiska produkter som klassificerats som farliga överläts för yrkesmässigt bruk ska leverantören alltid förse mottagaren med ett säkerhetsdatablad. Säkerhetsdatabladet ska informera användarna om produkternas egenskaper, de risker som kan finnas vid användningen samt åtgärder som ska vidtas för att skydda människors hälsa och miljön.

Ett flertal säkerhetsdatablad för fluorvätesyra/produkter med fluorvätesyra, starka syror och baser har analyserats med avseende på råd för första hjälpen, som är en av de obligatoriska informationspunkterna i ett säkerhetsdatablad.

Exponering av HF/produkter med HF

Flertalet säkerhetsdatablad anger att man ska skölja rikligt och sedan använda kalciumglukonat. Nedan ett typiskt citat från säkerhetsdatablad för HF 40-70%.

Hudkontakt: Tag av förorenade kläder och skölj genast med rikliga mängder vatten i minst 15 min (även vid exponering för fluorvätegas), var särskilt uppmärksam på huden under naglarna. Efter avtorkning ingnides huden utan dröjsmål med kalciumglukonatgel (H-F Antidote Gel) så länge smärta föreligger och ytterligare 15 minuter. Till läkare/sjukhus.

Ögonkontakt: Spola omedelbart med mjuk tempererad vattenstråle eller ögonspolvätska minst 15 minuter. Håll ögonlocket brett isär under spolningen så att inget fastnar under dem. Efter den initiala spolningen bör den skadade transporteras till sjukhus eller läkare.

I vissa säkerhetsdatablad anges Hexafluorine som behandlingsmetod. Ett exempel är åtgärder vid exponering för en produkt med HF (betpasta).

Hudkontakt:

Alternativ A – antidot-gel innehållande 2,5% Calcium Glukonat Gel masseras in i den skadade huden (5-15 min). Om inte tillgängligt se alternativ B.

Alternativ B – Skölj omedelbart med Hexafluorine spray. Spraya rikligt på det berörda området. Fortsätt att skölja även efter det att smärtlindring skett. Hela innehållet i förpackningen ska användas. Undvik att skölja med vatten först då detta reducerar effekten av lösningen.

Kontakt med ögon:

Skölj omedelbart med Hexafluorine spray (finns ej Hexafluorine spray tillhands använd vatten), droppa sedan en anti-dote lösning i form av Kalciumglubionat lösning eller 3% magnesiumsulfat lösning. Därefter uppsök genast sjukhus/läkare.

Exponering för starka syror/baser

Alla säkerhetsdatablad vi studerat anger sköljning med stora mängder vatten som första åtgärd vid exponering av hud eller ögon. Nedan ett typiskt citat från säkerhetsdatablad för natriumhydroxid.

Hudkontakt:

Tag av förorenade kläder. Skölj huden med mycket vatten. Det är viktigt att sköljningen inte avbryts för tidigt då lut binder sig till kroppsvävnaden. Tvätta huden noga med tvål och vatten. Torka om möjligt av huden med polyetylenglykol 400. Kontakta läkare.

Kontakt med ögon:

Skölj med vatten 15-30 minuter. Håll ögonen vidöppna. Avlägsna eventuella kontaktlinser. Åk snarast till sjukhus/ögonläkare. Viktigt! Skölj även under transporten till sjukhus (ögonläkare).

Det finns exempel på säkerhetsdatablad där Diphoterine omnämns under egen rubrik; särskild förstahjälpenustrustning eller med tillägg om att Diphoterine kan användas istället för vatten. Nedan ett sådant exempel från ett säkerhetsdatablad för natriumhydroxid.

Diphoterine kan användas för ögonspolning vid det första akuta läget. Viktigt att spola med mycket vatten efter att man använt Diphoterine.

Prevor (tillverkaren)

I protokollet för användning av Hexafluorine som ges från tillverkaren anges bland annat att sköljning ska påbörjas inom en minut från exponering och att man ska avlägsna kläder och/eller kontaktlinser. Allt innehåll i behållaren ska användas. Om Hexafluorine inte finns tillgängligt ska vatten användas och därefter Hexafluorine så snart som möjligt. Om exponeringstiden är längre än en minut ska sköljning med hexafluorine fortsätta 3-5 gånger tiden för exponering. Vid stänk i ögonen behöver man inte skölja mer än 15 minuter. Om företaget har anvisningar kan Kalciumglukonat användas. Därefter ska man konsultera läkare.

Rekommendationer liknande de för Hexafluorine finns även för Diphoterine.

Klassificering och kvalitetskontroll

Hexafluorine och Diphoterine är klassade enligt direktiv 93/42/EEC annex II, sektion 3, som Decontamination solution, Medical Device, Class IIa, sterile, CE 0459. Med medical device menas medicinska produkter som används för diagnos, terapi eller vid kirurgiska ingrepp och som har en fysisk funktionsmekanism till skillnad från läkemedel som har biokemisk verksamhetsmekanism. Klassningen görs av företaget självt men måste verifieras av en oberoende organisation. Nuvarande verifiering är giltig till och med 6 mars 2011. Klass IIa gäller bland annat för ämnen som används på sår och där syftet är att påverka mikromiljön i såret. Klassificeringen leder till CE-märkning och ska säkerställa grundläggande krav på säkerhet för hälsa och miljö, till exempel vad gäller toxikologiska och mikrobiologiska risker.

Tillverkaren är även certifierad för kvalitetssäkringssystem ISO 9001, vilket i huvudsak handlar om kundorienterad ekonomisk effektivitet snarare än produktens faktiska egenskaper.

Uppgifter om kemiska och fysikaliska egenskaper samt toxicitet redovisas separat för Hexafluorine och Diphoterine.

Hexafluorine

Kemiska och fysikaliska egenskaper

Hexafluorine är en klar färglös lösning som säljs i sterila förpackningar med varierande volym beroende på ändamål. De kemiska och fysikaliska egenskaperna karaktäriseras av neutralt pH, densitet och viskositet som vatten samt hög osmolalitet (Tabell 4).

Tabell 4. Kemiska och fysikaliska egenskaper av Hexafluorine

pH	7.2 - 7.7
Densitet	1,047
Osmolalitet *	1030 mosmol/kg

*En isoton (fysiologisk) saltlösning har osmolaliteten 300 mosmol/kg

Toxicitet

Enligt tillverkaren finns inga tecken på toxiska effekter av Hexafluorine (Tabell 5). En känsla av torrhet i ögonen kan uppkomma till följd av användning och detta kan behandlas med isoton lösning för att återställa fysiologiska förhållanden.

Tabell 5. Toxicitet av Hexafluorine

Test	Resultat	Referens
Ögonirritation	Ingen	Test nr 133/8, kanin, Safepharm Lab, Storbritannien, 1987
Hudirritation	Ingen	Test nr 133/7, kanin, Safepharm Lab, Storbritannien, 1987
Sensibilisering	Ingen	Test nr 20040231STC, marsvin, CERB, Frankrike, 2004
LD50 (p.o.)	>2000 mg/kg	Test nr 990533ST, råtta, CERB, Frankrike, 2000
Erfarenhet från användning	Inga rapporterade negativa effekter Ingen kontraindikation för användning	

Källa: Prevor, 2008

Sammanfattningsvis har vi inte identifierat några redovisade toxicitetsdata eller fallbeskrivningar som motsäger tillverkarens uppgifter om Hexafluorine som en säker medicinteknisk produkt.

Verkningsmekanismer

Enligt tillverkaren Prevor verkar Hexafluorine via en kombination av fyra mekanismer (Burgher *et al.* 2009):

1. mekaniskt avlägsnande (bortspolning) av fluorvätesyra från ytan,
2. absorption av både väte- och fluoridjoner,
3. kelering av fluoridjoner, samt
4. reversering av flödet av fluoridjoner in i vävnaden p.g.a. den höga osmolaliteten.

Hexafluorine anges vara en 100 gånger mer effektiv kelerare än kalciumgluconat (Burgher *et al.* 2009).

Behandling av ögon

Djurstudier

Endast en studie där Hexafluorine studerats experimentellt har identifierats (Spoler *et al.* 2008). Studien använder high-resolution optical coherence tomography (OCT), en metod som visualiserar förändringar i hornhinnans genomskinlighet (Spoler *et al.* 2007).

Hornhinna från kanin exponerades (ex vivo) för fluorvätesyra i 20 sekunder genom att applicera ett filterpapper indränkt med 2,5 % HF. Tjugofem sekunder efter exponering spolades hornhinnan med 1 liter vätska i 15 minuter. Graden av hornhinnegrumling efter

spolning med Hexafluorine, vatten och 1 % kalciumglukonat jämfördes mot ospolad kontroll. Hexafluorine förhindrade grumling av hornhinnan upp till 75 minuter efter exponering, medan varken vatten eller kalciumglukonat gav motsvarande effekt. Studien visar också ett vätskeflöde beroende på osmolaritet i spolvätskan vilket observerades genom att mäta förändringar i hornhinnans tjocklek uppmätt med OCT. Vatten (hypoton lösning) leder initialt till tjockare (+30 %) hornhinna medan hexafluorine (hyperton lösning) leder till en tunnare (-40 %) dito.

I en annan studie, dock utan Hexafluorine, jämfördes sköljning med 1 % kalciumglukonat mot fysiologisk saltlösning i ett experiment med kaninögon som exponerats för 2 % HF under en minut (Beiran *et al.* 1997). Efter två dagar var skadorna på hornhinnan något mindre på de ögon som sköljts med kalciumglukonat i jämförelse med koksaltlösning, men efter 14 dagar kunde ingen signifikant skillnad mellan behandlingarna observeras, även om det fanns en tendens till mindre effekt av kalciumglukonat.

I en studie baserad på experiment med kanin jämfördes även en rad olika salvor (MgO och MgSO₄) och spolvätskor (vatten, NaCl, MgCl₂, CaCl₂, LaCl₃, hyamine, zephiran, samt en blandning av divalenta metalljoner) (McCulley *et al.* 1983). Vatten samt isotona NaCl- och MgCl₂-lösningar var de enda behandlingarna som befanns ha en terapeutisk effekt.

Data från människa

Två sammanställningar med fallstudier har identifierats där behandling med Hexafluorine har studerats i samarbete med tillverkaren (Mathieu *et al.* 2001; Soderberg *et al.* 2004). Mathieu *et al.* beskriver två fall inom metallindustrin i Tyskland där arbetare fått stänk av HF och blandsyra i ögonen. Spolning med Hexafluorine inom 2 minuter sades kunna förebygga kemiska brännskador. Söderberg *et al.* beskriver på liknande sätt fem fall med exponering av HF/blandsyra av ögon på metallindustri i Torshälla. I fyra av dessa fall påbörjades spolning inom en minut medan ett fall påbörjade spolning 3-5 minuter efter händelsen. De exponerade rapporteras ha upplevt en omedelbar smärtlindring. Samtliga fall transporterades till sjukhus för vidare undersökning, men inga bestående skador observerades.

Behandling av hud

In vitro

I en opublicerad studie som rapporteras i företagets informationsmaterial (Burgher *et al.* 2009) beskrivs hur human hud exponeras för 70 % HF i 20 sekunder varefter hudbiten spolas med vatten i 15 minuter följt av applicering av 2,5 % kalciumglukonat. En histologisk undersökning visar att behandlingen initialt stoppar skadan, men att det efter fyra timmar uppstår en kemisk brännskada, vilket ger stöd för att kalciumglukonat bör appliceras upprepade gånger. Enligt rapporten resulterade spolning med Hexafluorine inga tecken på skada, varken omedelbart eller upp till 24 timmar efter exponering.

Djurstudier

Två oberoende studier som utvärderar Hexafluorine som sköljmedel vid hudexponering har identifierats (Höjer *et al.* 2002; Hulten *et al.* 2004). Båda härrör från Giftinformationscentralen. Höjer-studien exponerar ryggen (rakat område) på råttor för filterpapper indränkta med HF (50%) under 3 minuter följt av 30 sekunders fördröjning och därefter sköljning med antingen Hexafluorine, vatten eller vatten + kalciumglukonatgel. Råttorna observerades i 5 dagar och resultatet visade att Hexafluorine-sköljning gav signifikant allvarligare skador än enbart vatten eller vatten +

kalciumglukonatgel. En liknande exponeringssituation användes i studien av Hultén. Effekten av behandlingen utvärderas genom biokemiska analyser av blod. Alla grupper utvecklade hypokalcemi, hyperkalemi och hyperfluoremi, med en tendens till mindre effekt i gruppen som behandlats med kalciumglukonatgel. Dessa två studier har kritiserats för att ha använt en orealistiskt lång exponering och tid till sanering (Hall *et al.* 2003). Författarna menar dock att denna tid krävdes för att åstadkomma en skada som var tillräckligt allvarlig men ändå möjlig att behandla (Höjer *et al.* 2003).

I en studie rapporterad från tillverkaren (Burgher *et al.* 2009) studeras saneringsmetoder efter kemisk brännskada med HF på kanin (20 per grupp) som exponerades för 70 % HF på filterpapper i 20 sekunder, varefter följande metoder jämfördes: vatten (10 liter/ min i 5 minuter), vatten (10 liter/ min i 3 minuter + 5 min massage med 2,5% kalciumglukonat) samt Hexafluorine (0,5 liter i 3 minuter). Utvecklingen av den kemiska brännskadan observerades under 6 dagar efter exponeringen. Resultaten visar att enbart vatten ledde till en omedelbart synlig skada (*visible lesion*) som ökade till en allvarlig skada (*severe lesion*) efter två timmar. Om vatten kombinerades med kalciumglukonat var skinnet opåverkat under de första timmarna. Efter 24 timmar observerades en synlig skada (*visible lesion*) som efter tre dygn utvecklats till en omfattande skada (*extended lesion*). Efter sköljning med Hexafluorine syntes ingen skada (*no mark*) upp till 6 dagar efter exponering. En kritik av studien är att man inte fortsatt med kalciumglukonatbehandling, vilket är en del av normal behandling.

En annan studie rapporterad från tillverkaren (Burgher *et al.* 2009) studeras förekomsten av kalcemi hos råttor som exponerats på huden för 70 % HF. Fyra olika saneringsmetoder jämfördes: vatten (10 liter/ min i 5 min), vatten + kalciumglukonat (10 liter/ min i 3 min + 5 min massage med 2,5 % kalciumglukonat), vatten + CaCl₂ (10 liter/ min i 3 min + 10 % CaCl₂ 0,2 liter/ min i 3 min) samt Hexafluorine (0,5 liter i 3 min). Observationer gjordes upp till 5 dagar efter exponering. Efter fyra timmar uppmättes låga kalciumnivåer hos råttor som sanerats med vatten resp. vatten + CaCl₂. Dessa nivåer normaliserades dock efter 24 timmar då råttor behandlade med vatten respektive vatten + kalciumglukonat istället uppvisade en hög kalciumhalt. Råttor sanerade med Hexafluorin uppvisade normala värden under hela försöket. Resultaten är inkonklusiva då värdena varierar mycket mellan olika tidpunkter.

Sex djurstudier som utvärderar olika behandlingsämnen, dock inte Hexafluorine, har identifierats (Bracken *et al.* 1985; Dunn *et al.* 1992; Harris *et al.* 1981; Kono *et al.* 1992; Murao 1989; Yasuda *et al.* 1999). Samtliga utom Harris *et al.* (1981) drar slutsatsen att kalciumglukonatgel ger en bättre effekt än andra medel.

Råttor exponerade på bakbenen för 70 % HF behandlades effektivt med kalciumglukonat (Bracken *et al.* 1985). Däremot var andra behandlingar inte effektiva, dvs. Zephiran (benzalkoniumklorid), AD-salva, Aloe-gel och Mg-salva.

HF (20 %) applicerat på ryggen av råttor i 5 minuter behandlades med vatten + kalciumglukonatgel eller med vatten och salva med lysozymeklorid/antibiotika (Kono *et al.* 1992). Kalciumglukonat-behandlingen visade sig vara effektivare.

I en studie på råttor som exponerats för HF visades behandling med vatten + kalciumglukonatgel vara effektivast (Murao 1989). Oklart dock vilka andra behandlingar man jämför med.

Betydelsen av tiden mellan exponering och behandling med kalciumglukonat studerades i en studie på råttor som exponerats för HF (23 eller 43 %) i 3 minuter följt av sköljning med vatten + kalciumglukonatgel (Yasuda *et al.* 1999). Behandlingen visade endast effekt om den sattes in inom 3 timmar efter exponering.

I en studie där HF (38 %) applicerades på grisar under 9, 12 resp 15 minuter studerades utfallet av olika behandlingar (Dunn *et al.* 1992). Kalciumglukonatgel, hyamine (benztoniumkloride monohydrat) och Zephiran (benzalkoniumklorid) var effektiva behandlingar mot yttre skador medan 5 % kalciumglukonat och 10% Ca-acetat hade effekt på djupare skador.

HF-exponerade råttor behandlades med injektioner (s.c.) med saltlösning, kalciumglukonat, Mg-acetat eller MgSO₄. Mg-behandling resulterade i snabbare läkning och mindre skador i jämförelse med saltlösning eller kalciumglukonat (Harris *et al.* 1981).

Data från människa

Inga studier har identifierats som experimentellt studerar behandling av hud med Hexafluorine däremot finns flera fallbeskrivningar med tidig behandling/sköljning med Hexafluorine vilka sammanställts i tabell 6 (Mathieu *et al.* 2007a).

Antalet fallbeskrivningar med fördröjd sanering finns beskrivet i tillverkarens dossier om Hexafluorine men med referens till en ännu opublicerad studie (Burgher *et al.* 2009). En arbetare exponerades på ca 10 % av kroppsytan för 70 % HF. Personen duschades omedelbart med vatten i "några" minuter, därefter avlägsnades kläderna och en ny duschning genomfördes. Frätskadan behandlades sedan med kompresser indränkta med magnesiumoxid samt smärtstillande medel i.v. och därefter transporterades personen till sjukhus. På sjukhuset duschades personen med Hexafluorine (DAP, 5 liter) under 5 minuter. Den rodnad som förekom minskade snabbt. Därefter gavs kalciumglukonat i.v., s.c. lokalt, kalciumglukonatgel samt även inhalation av kalciumglukonat. Smärtan försvann helt efter fyra dagar.

Utöver dessa, av tillverkaren sammanställda fallbeskrivningar kring Hexafluorine, har även ett antal fallbeskrivningar identifierats där behandlingen i huvudsak bestått i initial sköljning med stora mängder vatten och därefter kalciumglukonatbehandling (Buckingham 1988; Chen *et al.* 2002; Hatzifotis *et al.* 2004; Kono *et al.* 2000; Ohata *et al.* 2005; Takase *et al.* 2004; Thomas *et al.* 2009). Buckingham *et al.* kombinerar kalciumglukonat och Zephiran; Hatzifotis *et al.* beskriver att kalciumglukonat tillsammans med DMSO kan öka hudupptaget av kalcium; Vance *et al.* beskriver hur kalciumglukonat och CaCl₂ med fördel ges intraarteriellt. Takase *et al.* beskriver ett fall utan sanering med dödlig utgång.

Tabell 6. Sammanställning av industriella fallrapporten med användning av Hexafluorine. Efter Mathieu et al. 2007a.

Antal	Agens	Exponering	Behandling	Hälsoutfall	Plats
1	HF/HCl bad	Hela kroppen	Hexafluorine på kroppen, ögon sköljs med vatten	Lätt brännskada på buk och rygg. Allvarlig brännskada på vänster öga	Woeste (Tyskland)
1	70% HF ånga	Höger kind	Hexafluorine kalciumglukonatgel	Rodnad	Cristalleries d'Arques (Frankrike)
1	38% HFe	Ett öga	Hexafluorine	Ingen skada	Krupp (Tyskland)
2	5% HF	Kropp	Hexafluorine	Ingen skada	Alcan (Tyskland)
1	40% HF	Ett öga	Hexafluorine	Ingen skada	Mannesmann (Tyskland)
1	6% HF/15% HNO ₃	Ett öga	Hexafluorine	Ingen skada	Mannesmann (Tyskland)
5	40% HF	Hud (0,2-16,5%)	Hexafluorine	Ingen skada	Mannesmann (Tyskland)
5	6% HF/15% HNO ₃	Hud (0,2-10,5%)	Hexafluorine	Ingen skada	Mannesmann (Tyskland)
2	70% HF	Vänster underarm och munhåla (<1 min)	Hexafluorine	Ingen skada	Avesta (Sverige)
1	HF (okänd konc.)	Ett öga	Hexafluorine	Ingen skada	Avesta (Sverige)
2	HF/HNO ₃	Ett öga (<1 min)	Hexafluorine	Ingen skada	Avesta (Sverige)
1	HF/ HNO ₃	Ett öga (3-5 min)	Hexafluorine	3 dagars frånvaro	Avesta (Sverige)
1	HF/ HNO ₃	Båda ögonen (<1 min)	Hexafluorine	Ingen skada	Avesta (Sverige)
1	HF/ HNO ₃	Ett lår (<1 min)	Hexafluorine	Ingen skada	Avesta (Sverige)
2	HF/ HNO ₃	Båda låren (1-1,5 tim)	Hexafluorine	2 dagars frånvaro	Avesta (Sverige)
1	HF/ HNO ₃	Ansiktet (3-5 min)	Hexafluorine	3 dagars frånvaro	Avesta (Sverige)
2	HF/ HNO ₃	Ansikte, munhåla och panna (<1 min)	Hexafluorine	Ingen skada	Avesta (Sverige)
3	HF/ HNO ₃	Underarmar (<1 min)	Hexafluorine	Ingen skada	Avesta (Sverige)
1	HF/ HNO ₃	Handled (<1 min)	Hexafluorine	Ingen skada	Avesta (Sverige)

Diskussion angående Hexafluorine

Utifrån de publicerade toxicitetstesterna, CE märkning och klassificering är vår bedömning att säkerhetsbedömningen och kvalitetssäkringen av produkten är tillräcklig. Detta stöds även av erfarenheterna från användarna.

Hexafluorine är enligt tillverkaren verksamt genom flera olika mekanismer. (1) Mekanisk avsköljning, (2) absorption av vätejoner, (3) kelering av fluoridjoner, samt (4) genom osmos skapa ett vätskeflöde ut från vävnaden. Sammantaget påstås dessa kunna förhindra allvarliga skador, kirurgiska ingrepp, amputationer och dödsfall. Källa: Prevors hemsida (2009-11-20).

Den mekaniska effekten då rester av fluorvätesyra avlägsnas genom avspolning är med tanke på medlets densitet och viskositet lika effektiv som motsvarande avspolning med vatten, och eftersom tillgängligheten är hög kan tidsfaktorn här bli avgörande. Det finns dock en viss risk att man undviker att skölja med vatten initialt eftersom instruktionen säger att man först ska skölja med Hexafluorine för optimal effekt. Detta påstående har vi inte kunnat verifiera i litteraturen.

Att Hexafluorine har en effektivt buffrande effekt har visats in vitro, medan den kelerande effekten av fluoridjoner är mer svårbedömd eftersom påståendet att varje enhet av Hexafluorine kan absorbera 6 fluoridjoner inte går att verifiera genom information kring den kemiska sammansättningen. Den osmotiska mekanismen har visst stöd i studier från ögon, där man lyckats visa att hornhinnan ökar i tjocklek om man sköljer med vatten, medan den minskar genom Hexafluorine. Osmolariteten hos Hexafluorine är cirka tre gånger högre än i plasma (290 mosmol/kg). Hur stor del av skyddseffekten denna mekanism har i jämförelse med de övriga har inte gått att utvärdera.

Även om antalet studier är begränsat, så tyder befintliga djurstudier på att Hexafluorine kan lindra effekterna av HF vid ögonkontakt i de fall då spolning påbörjas omedelbart och att effekten är bättre än då spolning sker med vatten eller kalciumglukonat. Detta stöds även av ett flertal fallstudier och utvärdering i samband med arbetsolyckor där ögon exponerats för HF. Dessa fallbeskrivningar begränsas dock av stor osäkerhet kring exponeringsbedömningen. Exponerade personer har haft tidig sjukvårdskontakt och inga bestående skador har rapporterats. Någon motsvarande utvärdering av personer som spolats med vatten har inte identifierats. Slutsatsen är ändå att Hexafluorine har använts framgångsrikt mot stänk i ögonen i de fall där spolningen påbörjats inom någon minut. I de fall där spolningen påbörjats efter 3-5 minuter är till exempel antalet dagar i sjukfrånvaro högre. I dokumentationen finns även uppgifter om initial smärtlindring, vilket skulle kunna tyda på en snabb normalisering av pH och fluoridjonhalt.

När det gäller effekten av Hexafluorine i samband med hudexponering finns opublicerade in vitro-resultat på hud från människa som utvärderats histologiskt. Resultaten tyder på att både Hexafluorine och kalciumglukonat kan förhindra en kemisk brännskada av HF (70 % i 20 sek), men att kalciumglukonat till skillnad från Hexafluorine kräver upprepad behandling. När det gäller resultat från djurstudier är resultaten delvis motsägande. Två oberoende djurstudier där råttor exponerats i 3 minuter + 30 sekunders latens före sköljning tyder på att Hexafluorine som sköljmedel gav en något sämre effekt på initial kemisk brännskada än sköljning med vatten alternativt vatten + kalciumglukonat. När det gäller systemiska effekter fanns inga signifikanta skillnader mellan de olika

behandlingsmetoderna. Delvis motsägorande resultat finns redovisade av tillverkaren i två opublicerade studier. I den ena jämfördes olika sköljmedel efter exponering för HF (70 % i 20 sek). I denna studie rapporterades att Hexafluorine och vatten + kalciumglukonat förebygger kemisk brännskada under de första timmarna. Hexafluorine gav ett bestående skydd, medan sannolikt en upprepning av kalciumglukonatbehandling krävs för att inte skada ska uppkomma i ett senare skede. I den andra studien observerades inga tecken på kalcemi efter behandling av Hexafluorine alternativt vatten följt av kalciumglukonat. Djur som endast behandlats med vatten eller CaCl₂ uppvisade låga värden efter fyra timmar, värden som sedan normaliserades.

Det har diskuterats om exponeringstiden för de två oberoende studierna var för lång för att ge vägledning för kortare exponeringstider. En möjlig slutsats är att Hexafluorine inte är effektivare än konventionell behandling (vatten + kalciumglukonat) i de fall då kemisk brännskada redan uppstått och inte heller kan motverka systemiska effekter i dessa fall. Resultaten tyder även på att den osmotiska mekanismen inte är avgörande vid hudexponering. Om man däremot använder Hexafluorine direkt efter en exponering av huden finns data som talar för att Hexafluorine är ett bättre alternativ än vatten och likvärdigt eller bättre än vatten följt av upprepad kalciumglukonat behandling. Denna slutsats stöds även av de samlade fallbeskrivningarna.

Diphoterine

Kemiska och fysikaliska egenskaper

Diphoterine är en klar färglös lösning som säljs i sterila förpackningar med varierande volym beroende på ändamål. De kemiska och fysikaliska egenskaperna karaktäriseras av neutralt pH, densitet och viskositet som vatten samt hög osmolalitet (Tabell 7). Diphoterine saluförs i Tyskland under namnet Previn.

Tabell 7. Kemiska och fysikaliska egenskaper av Diphoterine

pH	7.2 - 7.7
Densitet	1,034
Osmolalitet	820 mosmol/kg

*En isoton (fysiologisk) saltlösning har osmolaliteten 300 mosmol/kg

Toxicitet

Enligt företagets information har Diphoterine inga toxiska egenskaper (Tabell 8). En känsla av torrhet i ögonen kan uppkomma till följd av användning och detta kan behandlas med isoton lösning för att återställa fysiologiska förhållanden.

En djurstudie har identifierats, där Diphoterine testats i ett sensibiliseringstest på marsvin med genomgående negativa resultat (Mathieu et al. 2007b).

Förmågan att sensibilisera hud studerades även på 111 försökspersoner (Hall et al. 2009). Diphoterine var icke irriterande under de första fem applikationerna och lätt irriterande under de följande 3 applikationerna. I denna undersökning ansågs Diphoterine vara icke allergiframkallande. Absorptionen av Diphoterine undersöktes *in vitro* och var låg.

Inga skadliga effekter på ögonen sågs hos försökspersoner efter behandling med Diphoterine. Ögonen undersöktes med spaltlampa och konfokalmikroskop (Langefeld *et al.* 2003).

Sammanfattningsvis har vi inte identifierat några data som motsäger tillverkarens uppgifter om Diphoterine som en säker medicinteknisk produkt.

Tabell 8. Toxicitet av Diphoterine

Test	Resultat	Referens
Ögonirritation	Ingen	Test nr 133/4, kanin, Safepharm Lab, Storbritannien, 1987
Ögonirritation (in vitro)	Ingen cytotoxisk eller irriterande potential efter 10 minuter till 24timmars exponering	Test nr REL/032/05/IRRO/ELB, humana fibroblaster, Integra, Italien, 2005
Hudirritation (in vitro)	Ingen	Test no 2005-024, in vitro Dermal Irritection test method, Integra, Italien, 2005
Ögonirritation från resthalter efter spolning av syra	Ingen	Test nr 6463 TAL, kanin, saltsyra, CIT, Frankrike 1990
Ögonirritation från resthalter efter spolning av bas	Ingen	Test nr 6462 TAR, kanin, saltsyra, CIT, Frankrike 1990
LD50 (oral)	>2000 mg/kg	Test nr 6564 TAR, råtta, CIT, Frankrike 1990
LD50 (dermal)	>2000 mg/kg	Test nr 133/9, Safepharm Lab, UK, 1988
Sensibilisering	Ingen	Test nr 20030418ST, marsvin, OECD 406, CERB, Frankrike, 2003
Mutagenicitet	Ingen (Ames test)	Test nr 29023 MMT, Reverse mutation test on Salmonella Typhimurium och E. Coli, CIT Frankrike, 2005
Cytotoxicitet	Ingen	Test nr REL/003/06/IRRC/ELB, ISO 10993-5 standard, Integra, Italien, 2006
Anti-inflammatorisk potential	Ingen	Test nr REL/011/06/FUNZ/ELB, MTT test + pro-irritation potential IL-1 α , Integra, Italien, 2006
Lokal irritation på skadad hud (ej ocklusion)	Ingen	Test nr 2060537TL, kanin, CERB, Frankrike, 2007
Lokal irritation på skadad hud (ocklusion)	Ingen	Test nr 1.01-48H, människa, IDEA Lab, Frankrike, 2007

Erfarenhet från användning	Inga rapporterade negativa effekter Ingen kontraindikation för användning
----------------------------	--

Källa: Prevor, 2008

Verkningsmekanism

Företaget som tillverkar Diphoterine anger att ämnet är verksamt via en kombination av flera mekanismer:

1. mekaniskt avlägsnande (bortspolning) av fluorvätesyra från ytan
2. absorption av vätejoner
3. kelering av reaktiva ämnen
4. reversering av flödet in i vävnaden p.g.a. den höga osmolaliteten

Enligt tillverkaren möjliggör dessa mekanismer att behandlingen kan påbörjas inom en minut medan vatten måste användas inom tio sekunder för att vara verkningsfullt. Behandling minskar eller tar bort behovet av sekundär behandling och tar även bort risken för fördröjda effekter. Källa: Prevors hemsida (2009-11-20). Antalet ämnen som listas med avseende på rekommendation för spolning med Diphoterine är cirka 750 stycken och inkluderar starka syror och baser, men även en lång rad andra korrosiva och irriterande ämnen. (Källa: Prevor lista 05/09/2007).

Behandling av ögon

In vitro

I en experimentell studie jämfördes den buffrande kapaciteten genom att olika spolvätskor titreras mot NaOH och HCl (Langefeld *et al.* 2003). Fosfatbuffert (PBS), Previn (det tyska produktnamnet för Diphoterine), Balanced Salt Solution (BSS), Ringer-Laktat, dricksvatten samt isoton saltlösning testades. Resultatet visar att Previn har en amfotärt buffrande egenskap. Som förväntat syns ingen buffrande effekt av vatten eller koksaltlösning. Fosfatbuffert har en buffertverkan, men den är betydligt svagare än Diphoterine. Ringer-laktat har en viss buffrande effekt på HCl.

Djurstudier

Fem studier som studerat effekten av Diphoterine på djurögon har identifierats (Gerard *et al.* 2000; Kompa *et al.* 2002; Langefeld *et al.* 2003; Rihawi *et al.* 2006; Schrage *et al.* 2002).

Kaninögon exponerades under 1 min för 100 µl ammoniak (15,3 %) och sköljdes därefter med antingen 250 ml fysiologisk saltlösning eller 250 ml Diphoterine. Spolningen gjordes efter en varierande tidsfördröjning på mellan 1-30 min. Effekten bedömdes på grundval av förändringar i främre kammarens pH, koncentrationen av ammoniak i främre kammaren samt cytopatologisk undersökning av de kemiskt brända hornhinnorna. Diphoterine återställde pH i ögats främre kammare och skyddade till skillnad från saltlösning mot ödembildning i ögats stroma, dvs. hornhinnans cellager innanför det yttersta epitelet (Gerard *et al.* 2000).

Kaninögon exponerades för NaOH (1 M) i 30 sekunder och sköljdes direkt därefter med 500 ml Diphoterine, fosfatbuffert eller saltlösning (0,9%) (Langefeld *et al.* 2003). Resultaten visar på liknande effekt efter behandling av Diphoterine eller fosfatbuffert. Hornhinnans pH neutraliserades från pH 13 direkt efter exponering ner till pH 7,5. I

kammarvatten från ögat förändrades pH från 10,0 ner till 9,3. Saltlösning hade som förväntat inte någon buffrande effekt.

I en annan studie exponerades kaninögon för 2 M NaOH under 20 sekunder följt av spolning med 1 liter av olika spolvätskor (Rihawi *et al.* 2006). Resultatet utvärderades med avseende på pH i främre kammaren. Normalisering av pH i kammaren uppnåddes inte av någon av sköljvätskorna, men de bästa resultaten noterades för Cederroths ögondusch (innehåller borat-buffert) och Diphoterine. Vatten var något bättre än koksaltlösning och fosfatbuffert, som inte förmådde påverka intrakameralt pH efter brännskada med alkali.

En studie med längre uppföljningstid jämförde Diphoterine med isoton saltlösning (Schrage *et al.* 2002). Exponeringen bestod av NaOH (1 M) i 30 sekunder och spolningen bestod av fem minuters spolning med 500 ml Diphoterine eller saltlösning. Resultatet med en ogenomskinlig hornhinna var likartad i båda grupperna. Fibrin-fällningar förekom vid samtliga fall av sköljning med saltlösning, däremot inte vid sköljning med Diphoterine. En buffrande effekt kunde detekteras efter 5 minuters spolning med Diphoterine till skillnad från spolning med isoton saltlösning. Efter 16 dagar var det dock ingen skillnad mellan de båda grupperna vilket indikerar att inga skadliga effekter av Diphoterine som akutbehandling förekommer jämfört med saltlösning.

Grisögon som exponerats för NaOH användes som modell i en studie (Kompa *et al.* 2002). Osmolariteten i lösningarna (saltlösningar med flera olika osmolariteter, Ringeracetate, BSS, fosfatbuffert, vatten samt Diphoterine) och ögonen mättes genom bestämning av fryspunkten. Med undantag för Diphoterine var alla lösningar hypo- eller nästan isoosmolära i jämförelse med den friska hornhinnan. Osmolariteten hos en frisk hornhinna uppmättes till 329 mosmol/kg medan den alkaliskt brända hornhinnan hade en osmolaritet på 1203 mosmol/kg. Sköljning av brända hornhinnor orsakar svullnad i alla grupper i relation till osmolariteten på spolvätskan. Således, ju lägre osmolaritet, desto starkare svullnad av hornhinnan. Författarna till studien argumenterar för användande av hyposmotiska lösningar (t.ex. vatten) eftersom det späder ut ämnet i ögats stroma. Ett annat alternativ enligt författarna är att använda en bra buffert som Diphoterine.

Fyra andra studier beskriver effekten av andra behandlingar utan jämförelse till Diphoterine (Kompa *et al.* 2005; Rihawi *et al.* 2007; Rihawi *et al.* 2008; Schrage *et al.* 2001).

I en studie med kaninögon konstateras att ödem i hornhinnan orsakat av sköljning med vatten motverkar högt pH till skillnad från sköljning med isoton saltlösning (Kompa *et al.* 2005). Noteras bör att detta argument motsäger en av Diphoterines påstådda verkningsmekanismer, där hyperosmotisk lösning sägs "dra" ut det främmande ämnet.

Rihawi *et al.* jämförde Cederroths ögontvätt med saltlösning som spolvätska (15 min) efter att kaninögon exponerats i 20 sekunder för NaOH (2 M) (Rihawi *et al.* 2008). Resultatet visar att Cederroths till skillnad från saltlösning gav en signifikant sänkning av pH i ögats kammare.

Fosfatbuffert utvärderades i en studie på kaninögon (Schrage *et al.* 2001). Resultaten visar att användning av fosfatbuffer som spolvätska efter kemisk ögonskada kan leda till kalcifiering av hornhinnan.

I en studie på grisögon visas att tiden mellan exponering och spolning (i studien användes vatten) är helt avgörande vid exponering för NaOH (Rihawi *et al.* 2007). Just tidsfaktorn verkar vara en mycket viktig faktor för hur väl en behandling fungerar.

Data från människa

En studie som rör behandlingseffekter har identifierats (Merle *et al.* 2005). Studien baseras på 66 patienter (104 ögon) med basiska frätskador och jämför behandling med Diphoterine (48 ögon) och fysiologisk koksaltlösning (56 ögon). Alla patienterna förbättrades efter sköljning, men för de med mindre allvarliga skador (grad 1 och 2) var tiden till re-epitelisering betydligt kortare om de sköljts med Diphoterine. Vid allvarligare skador (grad 3 och 4) var underlaget för litet för säkra slutsatser.

En studie med fem frivilliga försökspersoner (poliser) studerar den behandlande och förebyggande effekten av Diphoterine vid exponering för tårgas (Viala *et al.* 2005). Efter sanering med Diphoterine var de fullt återställda. En förebyggande behandling skyddade även mot effekten av tårgas. Denna studie kritiserades senare för att vara av låg kvalitet och sakna konklusiva data (Luka *et al.* 2007).

Andra spolvätskor som undersökts inkluderar kranvatten (Ikeda *et al.* 2006) och fosfatbuffert (Kompa *et al.* 2006; Schrage *et al.* 2005). Ikeda visar i en retrospektiv studie att spolning med vatten leder till mindre skador och kortare läkningstid. Kompa och Schrage visar att långvarig (flera dagar) behandling med fosfatbuffer kan leda till kalcifiering av hornhinnan.

Diskussion om Diphoterine som spolvätska vid behandling av ögon

Flertalet studier har inriktats på att mäta olika spolvätskors buffrande kapacitet och det kan baserat på studier (in vitro, ex vivo och in vivo) konstateras att Diphoterine har amfotära egenskaper med en jämförelsevis god buffrande förmåga. Flera studier jämför olika spolvätskor och ett genomgående mönster är att Diphoterine och Cederroths ögonskölj ger bästa resultat följt av vatten. Flera resultat pekar på sämre resultat då ögon spolats med isoton saltlösning och en studie visar på risken för kalcifiering vid användning av fosfatbuffer. Tydligt är även att tiden till dess att spolningen inleds är avgörande.

Kompa *et al.* diskuterar i ett par studier betydelsen av hypo- respektive hyper-osmolaritet. Deras slutsats är att hypo-osmolära lösningar skyddar bättre genom att späda ut ämnet i hornhinnans stroma. I en studie anges även osmolariteten hos ett kemiskt bränt öga till 1203 mosmol/kg vilket kan jämföras med 820 mosmol/kg hos Diphoterine och med 329 mosmol/kg hos ett friskt öga. Vid fall av akut kemisk skada på ett öga skulle alltså även Diphoterine vara hypo-osmolärt. Även Kuckelhorn *et al.* diskuterar betydelsen av osmolaritet, men drar andra slutsatser (Kuckelkorn *et al.* 2002). Kemisk brännskada gör att epitelet lossnar inom några få sekunder och kemikalien tas upp av ögat genom osmos. Att spola med vatten har visserligen en utspädande effekt, men riskerar samtidigt att driva in den skadliga kemikalien längre in i hornhinnan. Om vatten driver in kemikalier i ögat genom osmos och därmed orsakar större skada borde isoton saltlösning ha en bättre effekt än vatten. I flertalet studier har dock vatten en bättre effekt än isoton saltlösning. Bedömningen är därför att den neutraliserande effekten är viktigare än den osmolära för de goda behandlingsresultat som rapporterats efter användning av Diphoterine. Tidsfaktorn är också en mycket viktig faktor för hur väl en behandling fungerar. I de flesta fall drabbas den exponerade av allvarlig blefarospasm med desorientering som följd (Morgan 1987). I dessa fall kan det vara svårt att snabbt hitta till närmaste

ögonduch och möjligheten till att bära med sig spolvätska kan vara avgörande.

Behandling av hud

Djurstudier

I en studie exponerades råttor på ryggen för HCl (52 %) och olika skölvätskor jämfördes (Diphoterine, saltlösning och 10% kalciumglukonat) (Cavallini and Casati 2004). Varför man valt att jämföra med kalciumglukonat framgår inte. Spolning med Diphoterine ledde till skillnad från de andra metoderna till i stort sätt fullständig läkning inom sju dagar. Diphoterine resulterade även i lägre blodkoncentration av Substans P 6 respektive 48 timmar efter exponering samt högre beta-endorfinnivåer efter sju dagar. I studien anges att lägre nivåer av Substans P är ett tecken på mindre brännskada samt att även högre nivåer av beta-endorfin, ett smärtreglerande hormon, skulle tyda på bättre hälsostatus hos djuren.

Data från människa

Den mest omfattande uppföljningen av fall där Diphoterine använts kommer från ett aluminiumraffineri i Australien (Donoghue 2010). Totalt studerades 180 arbetare som fått stänk med alkali på huden (Tabell 9). En jämförelse gjordes sedan mellan de som först spolat med Diphoterine (n=138) och de som först spolat med vatten (n=42). Studien gjordes i samband med att Diphoterine introducerades inom företaget och för varje fall registrerades följande: datum och tid för klinisk bedömning, datum och tid för olyckan, typ av kemikalie, tid mellan exponering och avspolning med Diphoterine, samt om vatten användes före eller efter Diphoterine. Exponeringsytan bedömdes genom att personen fick fylla i ett kroppsytediagram. Eventuell hudskada klassificerades i tre nivåer: (1) rodnad, (2) blåsor, eller (3) allvarligare brännskada. Resultaten visar på en tydlig positiv effekt av Diphoterine, framförallt minskat antal allvarliga brännskador och en ökning av antalet incidenter där inga påföljande skador uppkommit (Tabell 9).

Flera alternativa förklaringar diskuteras i artikeln. Att införa en ny säkerhetsrutin kan i sig medföra en lägre olycksrisk. I detta fall förekom en viss (-13,7%), men icke signifikant, minskning av antalet olyckor per arbetad timme. En annan möjlig förklaring är att personer med allvarlig exponering tenderar att förlita sig på den äldre saneringstekniken (vatten) som de är vana att använda. Detta förefaller dock inte vara fallet då storleken på den självskattade exponeringsytan inte skiljer sig åt. Inte heller kan skillnaden förklaras med att vatten-sanerade personer inkommer till klinisk observation efter längre tid då allvarligare skador har kunnat uppkomma. En möjlig felkälla är att den kliniska observationen genomförts av personer som varit medvetna om vilken spolvätska som använts. Författarens slutsats är dock att de tydliga skillnader som rapporteras, till exempel när det gäller förekomst av blåsor, inte kan vara ett resultat av detta.

Tabell 9. Antal fall i varje kategori av skada för personer som först spolat med Diphoterine respektive vatten. Data från Donoghue, 2010.

Allvarlighet	Diphoterine	Vatten
1 (ingen skada)	73 (52,9%)	9 (21,4%)
2 (rodnad)	54 (39,1%)	23 (54,8%)
3 (blåsor)	10 (7,2%)	8 (19,0%)
4 (allvarlig brännskada)	1 (0,7%)	2 (4,8%)
Totalt	138 (100%)	42 (100%)

En annan studie innehåller en sammanställning av 24 fall med kemisk exponering av såväl ögon som hud (syror och baser) och som framgångsrikt behandlats med Diphoterine (Nehles *et al.* 2006). I studien ingår 11 stänk med syra i ögonen, 8 stänk med syra på huden, 4 stänk med bas i ögonen, samt 1 stänk med bas på huden. Samtliga fall behandlades omedelbart och endast med Diphoterine. Exponeringsbedömning och systematisk klinisk hälsoutredning saknas. Dock rapporteras endast tre av de exponerade arbetarna haft en dags sjukfrånvaro.

Diskussion om Diphoterine som spolvätska vid behandling av hud

Antalet studier är begränsat, men resultaten från den mest omfattande studien (Donoghue 2010) framstår som trovärdiga och stöds till viss del av övriga data. Studien framstår som välgjord och flera möjliga felkällor har studerats. Det som framförallt är avgörande för studiens kvalitet är den relativt sätt goda uppskattningen av såväl exponering som hälsoutfall. Att Diphoterine i detta fall minskat antalet skadade totalt och även antalet med allvarliga brännskador, i jämförelse med traditionell sanering med vatten, framstår som trovärdigt.

När det gäller vilka ämnen som Diphoterine kan användas mot, är dataunderlaget i stort sätt obefintligt för andra ämnen än starka syror och baser. De hundratals övriga ämnen som anges i informationen från tillverkaren är svåra att bedöma. Av vad vi har kunnat förstå har dessa ämnen möjligen testats genom tirering och mätning av pH, in vitro, samt genom enkla cellviabilitetstest, typ MTT, in vitro.

Tillbud och händelser i Sverige

För att kunna dimensionera problemet med starka syror och baser inom svensk industri kan det vara viktigt att veta hur ofta det sker olyckor eller allvarliga tillbud med dessa ämnen. Vi har identifierat två källor kring denna information, dels Arbetsmiljöverkets databas över s.k. §2-anmälningar relaterat till farliga ämnen och dels Giftinformationscentralens databas över inkomna förfrågningar relaterat till arbetsplatsolyckor med viss eller klar risk för hälsopåverkan.

Anmälningar till Arbetsmiljöverket

Enligt 2 § i arbetsmiljöförordningen ska arbetsgivare anmäla allvarliga tillbud, olyckor och dödsfall till Arbetsmiljöverket (AV). Med tillbud menas här en händelse som kunnat leda till allvarlig personskada. Under åren 2004-2008 finns 4 988 arbetsolyckor rapporterade med koppling till olika yttre faktorer. Först gjordes ett utdrag för olyckor relaterat till "farligt ämne" och därefter valdes yttre faktorer som relaterade till potentiellt frätande produkter. Totalt hittades 243 fall relaterat till syror och baser, i genomsnitt 49 per år (Tabell 10). Merparten har drabbat män, vilket sannolikt speglar könsfördelningen inom de yrken som hanterar dessa kemikalier. Ungefär hälften av olyckorna relaterar till natriumhydroxid, medan svavelsyra verkar vara den syra som orsakar flest olyckor. Endast 2 anmälningar finns under denna femårsperiod relaterat till fluorväte. Det förekommer även andra diffusa kategorier, till exempel "giftämnen", "ämnen som reagerar våldsamt i kontakt med vatten" och "processkemikalier". Även dessa ämnen skulle kunna vara relaterade till frätande ämnen, men ingår inte i redovisningen i denna rapport.

Även arbetssjukdomar finns registrerade hos AV i relation till kemiska faktorer (Tabell 11). Totalt finns 12 597 exponeringsfaktorer i 7 018 arbetssjukdomar registrerade under

perioden 2004-2008, varav 68 relaterar till starka syror och baser, i genomsnitt 14 per år. Flest arbetssjukdomar registrerade i ISA (Informationssystem om arbetsskador) förekommer kopplat till natriumhydroxid, ammoniak och svavelsyra.

Tabell 10. Antal rapporterade arbetsolyckor till Arbetsmiljöverket enligt 2 § i arbetsmiljöförordningen, 2004-2008.

Kod	Namn	Män	Kvinnor	Totalt
15 100 000	Frätande ämnen	9	2	11
15 980 350	Batterielektrolyter t.ex. batterisyra	8	3	11
15 984 100	Syra	26	5	31
15 984 101	Saltsyra, klorvätesyra	7	1	8
15 984 102	Svavelsyra, oleum	17	1	18
15 984 103	Salpetersyra	8	2	10
15 984 200	Bas, basiskt ämne, alkaliskt ämne	3	2	5
15 984 201	Natriumhydroxid, lut, natronlut, kaustik	112	9	121
15 984 202	Kaliumhydroxid, kalilut, vitlut	15	0	15
15 984 203	Ammoniak	7	4	11
15 984 909	Fluorväte, fluorider, Fluorföreningar	2	0	2
Totalt		214	29	243

Tabell 11. Antal rapporterade arbetssjukdomar till Arbetsmiljöverket enligt ISA (Informationssystem om arbetsskador) 2004-2008.

Kod	Namn	Män	Kvinnor	Totalt
11 180 00 401	Ammoniak	9	9	18
11 260 00 005	Saltsyra, klorväte, väteklorid	10	1	11
11 260 00 009	Fluorvätesyra, fluorväte	1	0	1
11 260 00 012	Salpetersyra, skedvatten	3	0	3
11 260 00 016	Svavelsyra	12	5	17
11 270 00 004	Natriumhydroxid, kaustik soda	18	0	18
Totalt		53	15	68

Giftinformationscentralen

Giftinformationscentralen svarar dygnet runt på frågor om akuta förgiftningar och ger råd om lämplig behandling vid inträffade förgiftningstillbud. Under perioden 2008-2009 fick Giftinformationscentralen 867 förfrågningar (i genomsnitt 434 per år) angående potentiellt frätande produkter relaterat till olycksfall i yrkeslivet och där bedömningen var

att klar eller viss risk förelåg (Tabell 12). I flertalet fall var frågeställaren knuten till öppenvård, sjukhus eller SOS/ambulans och den vanligaste exponeringsvägen vid dessa förfrågningar var ögonen.

Tabell 12. Förfrågningar till Giftinformationscentralen 2008-2009 angående potentiellt frätande produkter kopplat till olycksfall i yrkeslivet och med bedömd klar/viss risk för hälsopåverkan.

Frågeställare	Antal	Exponeringsväg	Antal	Förgiftningsmedel	Antal
Arbetsplats	146	Förtäring	45	Alkali NaOH, lut, kaustik soda	255
Allmänhet	217	Hud	243	Ammoniak	22
SOS/ambulans	33	Inandning	88	Svavelsyra, batterisyra	42
Förskola/skola	9	Nasalt	3	Fluorvätesyra	65
Öppenvård/sjukhus	462	Ögon	431	Övriga medel ^(*)	483
		Okänt	2		
		Flera	55		
Totalt	867		867		867

^(*) Exempel på övriga förgiftningsmedel som ingår i gruppen potentiellt frätande produkter är till exempel myrsyra, fenol, cement, ättiksyra, aminer och hypoklorit

Under perioden 2008-2009 förekom totalt 77 förfrågningar relaterat till fluorvätesyra, varav 65 kategoriserades som olycksfall i yrkeslivet (i genomsnitt 33 olycksfall per år). Några exempel på de uppgifter som Giftinformationscentralen registrerat i samband med dessa fall ges i Appendix. Värt att notera är att vissa fall, särskilt de mer komplicerade kan resultera i flera förfrågningar.

I en prospektiv sammanställning av de samrådsförfrågningar gällande HF som inkom till Giftinformationscentralen 2003-2008 ingick 157 fall. Alla exponerade var vuxna, 84 % var män, och minst 80 % hade fått någon form av sjukhusvård. I de flesta fall (68 %) var det endast exponering av hud, medan 16 % gällde exponering via inandning och 6 % exponering av ögon. I 10 % av fallen förelåg en blandad exponering. I en fjärdedel av fallen med känd koncentration var koncentrationen >30 %. Bland drabbade med hudexponering hade 80 % en exponering som var mindre än 1 % av kroppsytan, utan risk för systemisk toxicitet. Symtomen klassades enligt *Poisoning Severity Score* (PSS) som PSS-0 (inga symtom) i 33 fall (22 %), PSS-1 (milda symtom) i 106 (69 %), PSS-2 (medelsvåra symtom) i tre fall (2 %). I Giftinformationscentralens register anges i vissa fall att personen sanerats med Hexafluorine. Av fallen med mindre hudexponering (69 fall) hade 70 utfört omedelbar spolning, varav 31 med Hexafluorine (personlig kontakt med J Höjer, GIC). Bland de sjuttio fallen som spolats omedelbart hade ingen PSS >1. (Källa: abstrakt från J. Höjer, GIC).

Diskussion om antal tillbud och olycksfall i Sverige

Det råder en avsevärd diskrepans mellan antalet olyckor och tillbud som anmäls och det antal förfrågningar som inkommer till Giftinformationscentralen årligen (Tabell 13). Med tanke på att Giftinformationscentralen endast registrerar samtal i de fall sjukvården eller privatpersoner själva anser sig behöva rådgivning och att antalet bara omfattar de arbetsolycksfall där bedömningen är att klar eller viss risk föreligger kan det faktiska antalet

arbetsplatsolyckor och tillbud vara högre. Samtidigt finns exempel på att flera förfrågningar inkommer vid svårare olyckor, vilket kan leda till en överskattning av antal fall. En del av skillnaden skulle också kunna hänföras till att antalet förfrågningar till Giftinformationscentralen omfattar potentiellt frätande produkter medan vissa exkluderade kategorier, till exempel "processkemikalier" i sammanställningen av §2- anmälningar skulle kunna vara potentiellt frätande. Vår bedömning är dock att detta endast skulle kunna förklara en mycket liten del av skillnaden eftersom skillnaden är lika stor även för specifika ämnen som är relativt lätta att karaktärisera, som till exempel NaOH, där i genomsnitt 128 förfrågningar inkommit årligen till Giftinformationscentralen, medan endast 24 fall rapporterats till Arbetsmiljöverket per år.

Det är allvarligt att antalet anmälda tillbud/olyckor (enligt AMF 2§) inte omfattar mer än uppskattningsvis omkring 10-20 % av de fall där Giftinformationscentralen rådfrågas i samband med arbetsplatsolyckor och där deras bedömning är att klar eller viss risk förekommer. Det tyder på en kraftig underrapportering och kan leda till att arbetsmiljörisker relaterat till kemikalier inte systematiskt upptäcks och åtgärdas samt till felaktiga prioriteringar i samhällets arbete med att förebygga ohälsa i arbetslivet.

Tabell 13. Olyckor anmälda till Arbetsmiljöverket respektive antal förfrågningar till Giftinformationscentralen.^()*

	Anmälningar till Arbetsmiljöverket (per år)	Förfrågningar till Giftinformationscentralen (per år)
Olyckor/tillbud relaterat till syror och baser	49	434
Olyckor med NaOH	24	128
Olyckor med HF	0,4	33

^(*) Arbetsmiljöverkets data härrör till perioden 2004-2008 och innefattar såväl arbetsolyckor och allvarliga tillbud medan Giftinformationscentralens data berör 2008-2009 och endast fall relaterat till olycksfall i arbetet där bedömningen var att klar eller viss risk förelåg.

Erfarehetsbeskrivningar

I syfte att beskriva något av den yrkesmässiga erfarenhet som finns relaterat till användning av nu aktuella spolvätskor har tre studiebesök genomförts. Urvalet har skett i avsikt att samla erfarenheter från företag som använder olika produkter med såväl Hexafluorine som Diphoterine. Vi fick kontakt med dessa företag genom att inledningsvis kontakta branschorganisationen Plast & Kemiföretagen (P&K) samt fackförbunden LO och IF Metall. Via P&K skickades ett elektroniskt nyhetsbrev med uppmaning att höra av sig om man ville lämna information och på så sätt bidra till utredningen. Därigenom fick vi kontakt med ett tiotal företag varav tre valdes ut för studiebesök.

Avidentifierade rapporter från besöken lämnas i appendix II. Nedan följer en sammanfattning av resultatet från studiebesöken.

Typ av förstahjälpen-utrustning

Flera olika typer av förstahjälpen-utrustning fanns på de besökta arbetsplatserna (bild 1-4). I produktionsanläggningar samt på labb finns nödduschar och ögonduschar. På en av arbetsplatserna fanns även kompletterande salva med kalciumglukonat i s.k. nödboxar, inköpt från samma leverantör som tillhandahåller Hexafluorine. Hexafluorine och Diphoterine används i flera olika typer av förpackningar: väggfasta ställ med sprayflaskor (200 ml), sprayflaskor finns även löst på arbetsbänkar och i vissa fall i hölster. Andra förpackningar inkluderar 50 ml ögonskölj, 500 ml påse med tillhörande slang och munstycke för ögonspolning samt 5-liters s.k. DAP av brandsläckartyp för avspolning av större hudytor.



Bild 1. Påse (Hexafluorine 500 ml) med tillhörande munstycke för ögonspolning



Bild 2. Skåp med 5-liters behållare med Hexafluorine (s.k. DAP)



Bild 3. Ögonskölj (50 ml Diphoterine) i bröstfickan (orange behållare).



Bild 4. Sprayflaska (200 ml Hexafluorine) på arbetsbänk

Hur uppfattas produkterna?

Användarna skiljer sig åt beträffande sin inställning till produkterna. Vissa har en småskeptisk inställning och hänvisar till att underlaget för verkningsgraden är bristfällig, medan andra är entusiastiska och framhåller hur stor betydelse produkterna har i företagets säkerhetsarbete. Till viss del kan skillnaden kopplas till att försäljaren även tillhandahåller utbildning kring säkerhet och hälsa och vid dessa tillfällen framhåller produkternas användbarhet. De som använt produkterna i skarpt läge har huvudsakligen positiva omdömen som att "smärtan försvinner direkt", "praktiska och lättanvända förpackningar", "kan användas för flera typer av ämnen i en komplex miljö", samt "fungerar bättre än vatten". Ett av företagen kompletterade användningen av Diphoterine med svag ättiksyra för att neutralisera aminer.

Problem med produkterna

Påsarna kan ibland upplevas som opraktiska och svåra att använda och i dessa fall har man istället valt att använda sprayflaskor. Problem med DAP-"släckare" gäller att de kan ha svårt att klara korrosiv miljö. Framförallt är det enligt användarna HNO_3 som fräter på delarna av acetal på sprutmunstycket. Det går heller inte att testa behållaren regelbundet på samma sätt som nöd-duschar. Andra nackdelar som omnämns är framförallt kostnaden samt att hållbarheten enligt märkningen endast är 2 år, vilket troligen har med sterilitetskrav att göra.

Övriga frågor

Vid studiebesöken uppmärksammades en del frågor och synpunkter som kan ha betydelse för produkternas effektivitet.

I de fall då spray används i stället för avsköljning, hur påverkas effekten?

På sprayburken framgår att det ska appliceras inom 30 sek på de kroppsdelar som exponerats. Det står vidare att man alltid ska använda hela innehållet. På ett av de besökta företagen fanns flera brutna förpackningar framme som använts vid mindre förmodade exponeringar eller "i förebyggande syfte". Detta leder rimligtvis till att halvfulla förpackningar förekommer.

Man ska vidare enligt anvisningarna "undvika att skölja med vatten först eftersom det minskar effekten hos lösningen". Hur stor påverkan en första spolning med vatten kan ha på produktens effektivitet är okänt. Finns det risk att man vid eventuell exponering undviker att skölja och kan det påverka hälsoeffekterna?

Användning internationellt

Produkterna säljs i stora delar av Europa och även utanför Europa i länder som Israel, Australien och Brasilien. I många fall följer försäljningen internationella koncerner som använder produkterna vid flera anläggningar i olika länder. Produkterna används dock inte i USA och Kanada eftersom det saknas godkännande från amerikanska FDA, *Food and Drug Administration*. Enligt Prevor arbetar man på att få ett tillstånd, men ännu finns inget.

Slutsatser och rekommendationer

Kemikalier är vanligt förekommande på svenska arbetsplatser och flera vanliga ämnen är starkt frätande syror och baser. De två produkter som behandlas i denna rapport, Hexafluorine och Diphoterine, är klassificerade som medicinteknisk produkt (Klass IIa) och produkterna har genomgått en rad olika toxicitetstester. Sammantaget visar klassificering, redovisade toxicitetstester och fallbeskrivningar att produkterna kan betraktas som ofarliga att använda.

När det gäller effektiviteten av Hexafluorine, som är särskilt framtaget för att effektivt sanera personer som exponerats för fluorvätesyra kan man utifrån det samlade underlaget dra slutsatsen att de viktigaste verkningsmekanismerna är det mekaniska avlägsnandet genom avspolning samt neutraliseringen av syra som har störst betydelse för behandlingsresultatet. Effekten från eventuell kelering av fluoridjoner samt osmotiskt styrt vätskeflöde ut från den skadade vävnaden har inte gått att verifiera.

Även om antalet studier är begränsat tyder befintliga studier på att Hexafluorine kan lindra effekterna av fluorvätesyra i ögonen i de fall då spolningen påbörjas omedelbart och att effekten då är bättre än motsvarande sanering med vatten eller kalciumglukonat. Den positiva effekten stöds förutom av ett litet antal experimentella studier även av flera fallstudier, vilka dock är behäftade med stor osäkerhet kring exponeringsbedömningen. I dokumentationen från arbetsplatsolyckor finns även uppgifter om initial smärtlindring, vilket skulle kunna tyda på snabb normalisering av pH och fluoridjonhalt. När det gäller hudexponering tyder befintliga studier på att både Hexafluorine och kalciumglukonat kan förhindra kemisk brännskada, men att kalciumglukonat kan kräva upprepad behandling. Ett par djurstudier tyder på att effekten av Hexafluorine i jämförelse med vatten och kalciumglukonat är begränsad vid kraftigare exponering med risk för systemiska effekter. Vår slutsats är därför att Hexafluorine fungerar mer effektivt än vatten i de fall spolning av exponerad hud inleds omedelbart, men att det är tveksamt om Hexafluorine kan motverka systemiska effekter av hudexponering i de fall kemisk brännskada redan uppstått.

När det gäller Diphoterine visar vår genomgång av det vetenskapliga underlaget att de huvudsakliga verkningsmekanismerna är mekanisk avlägsning samt neutralisering.

Flertalet studier av Diphoterine som ögonsköljvätska har studerat effekter av exponering för NaOH. Ett genomgående mönster är att bäst behandlingsresultat erhållits efter användning av Diphoterine eller ögonsköljprodukter med borat-buffert. Näst bäst resultat ger spolning med vanligt vatten, medan isoton saltlösning visar på relativt dåliga resultat. När det gäller den osmotiska verkningsmekanismen finns en diskussion om huruvida en hyperton lösning, som Diphoterine, kan "dra" ut skadliga ämnen ur hornhinnan. Vissa studier tyder tvärtom på att hypotona lösningar (t.ex. rent vatten) skulle kunna ha en positiv effekt genom utspädning i vävnaden. Andra skäl att ifrågasätta nyttan av hyperton lösning är dels att exponerade ögon kan ha förhöjt osmotiskt tryck, vilket skulle minska flödet ut från ögat, och dels att isoton saltlösning genomgående uppvisar sämre resultat än vanligt vatten.

Antalet studier av Diphoterine som behandlingmetod av hud är begränsat men en tillsynes välgjord studie med systematisk uppskattning av både exponering och hälsoutfall jämför sanering med vatten och Diphoterine. Resultatet visar att Diphoterine, vid de undersökta arbetsplatserna, och i jämförelse med vatten, minskat antalet skadade

totalt samt även minskat antalet med svårare kemiska brännskador. Sammantaget finns visst stöd för positiva effekter av Diphoterine för personsanering av starka syror och baser. Effekten på andra korrosiva eller irriterande ämnen har inte gått att utvärdera på grund av brist på data.

Det är okänt hur ofta arbetare exponeras för starkt frätande ämnen vid arbetsplatsolyckor. I ett försök att uppskatta hur vanligt förekommande arbetsolyckor med starka syror och baser är i Sverige har vi jämfört Arbetsmiljöverkets databas över inkomna anmälningar med Giftinformationscentralens databas över inkomna förfrågningar. En preliminär bedömning är att det finns en kraftig underrapportering till Arbetsmiljöverket när det gäller olyckor med potentiellt frätande produkter. Per år inkommer ca 50 anmälningar till Arbetsmiljöverket, medan Giftinformationscentralen tar emot ca 430 förfrågningar relaterat till arbetsolyckor där viss eller klar risk för hälsopåverkan föreligger. En kraftig underrapportering kan riskera att arbetsmiljörisker inte systematiskt upptäcks och att felaktiga prioriteringar görs i samhällets arbete med att förebygga ohälsa i arbetslivet.

Utifrån studiebesök i svensk industri kan vi konstatera att användarna i huvudsak har positiva omdömen om Hexafluorine och Diphoterine. Produkterna upplevs som praktiska och lätthanvända, man framhåller även fördelen att samma produkt kan användas på flera typer av kemikalier samt upplever att det fungerar bättre än vatten. Tidsfaktorn är mycket viktig för en effektiv behandling och tillgängligheten är därmed avgörande. Den exponerade drabbas oftast av blefarospasm (kramp i ögonmuskeln) med desorientering som följd vilket kan göra det svårt att snabbt komma till en stationär ögondusch. Det är därför en fördel att ständigt bära med sig spolvätskan. När det gäller internationell användning konstateras att produkterna även är klassificerade för användning inom EU och säljs i flertalet europeiska länder samt även till andra delar av världen. De används dock inte i USA eftersom produkterna saknar tillstånd och godkännande från US Food and Drug Administration (FDA).

Utifrån resultaten av föreliggande rapport är våra slutsatser följande:

- Hexafluorine och Diphoterine framstår som säkra medicintekniska produkter. Att innehållet inte deklarerats är otillfredställande då det försvårar diskussionen om produkternas effektivitet utifrån mekanistiska resonemang.
- När det gäller behandlingen av ögon som exponerats för fluorvätesyra tyder den vetenskapliga litteraturen på en positiv effekt av Hexafluorine jämfört med vatten i de fall spolningen av ögonen inleds omedelbart.
- När det gäller hudexponering och fluorvätesyra kan både Hexafluorine och spolning med vatten följt av upprepad behandling med kalciumglukonat ge goda resultat i de fall spolning av exponerad hud inleds omedelbart. Det är däremot tveksamt om Hexafluorine kan motverka systemiska effekter av hudexponering i de fall kemisk brännskada redan uppstått. Det är därför också tveksamt om Hexafluorine kan rekommenderas som sekundärt personsaneringsmedel vid till exempel akutmottagningar.
- När det gäller exponering för andra starka syror och baser är ett genomgående mönster i litteraturen när det gäller ögon att bästa behandlingsresultat erhållits efter spolning med Diphoterine eller ögonsköljprodukter med borat-buffert. Näst bäst resultat ger spolning med vanligt vatten, medan isoton saltlösning och fosfatbuffert visar på relativt dåliga behandlingsresultat.
- En positiv behandlingseffekt av Diphoterine som spolvätska vid hudexponering stöds framförallt av en studie med systematisk uppskattning av såväl exponering som hälsoutfall. Resultatet visar att Diphoterine, vid de undersökta

arbetsplatserna och i jämförelse med vatten, minskat antalet skadade totalt samt även minskat antalet med svårare kemiska brännskador. Resultaten stöds till viss del även av djurstudier samt ett antal fallbeskrivningar. Sammantaget är slutsatsen att Diphoterine med fördel kan användas för akut personsanering av starka syror och baser. Effekten på andra korrosiva eller irriterande ämnen har inte gått att utvärdera på grund av brist på data.

- Då kort tid mellan exponering och påbörjad spolning är avgörande för behandlingsresultatet har utformningen av förpackningarna en viktig funktion. Användarna upplever att produkterna är tillgängliga och lätta att använda i relation till stationära nödduschar och applicering av kalciumglukonatgel. Delar av de positiva erfarenheterna som finns rapporterade i olika fallstudier skulle kunna vara relaterade till ett ökat säkerhetsmedvetande och kortad tid mellan exponering och sanering.
- Slutligen vill vi uppmärksamma Arbetsmiljöverket på den under-rapportering som verkar förekomma när det gäller arbetsolyckor med frätande ämnen. Ett förslag är att vidare utreda på vilket sätt Giftinformationscentralens databas över inkomna förfrågningar kan användas för att studera förekomsten av arbetsplatsolyckor med kemiska ämnen.

Utrednings- och forskningsbehov

En stor svårighet i vår översikt har varit att tillverkaren inte redovisar produkternas sammansättning. Det är därmed inte möjligt att utvärdera påståendena om kelerande och neutraliserande egenskaper. Sammansättningen behöver sålunda fastställas, antingen genom att tillverkaren öppet redovisar denna eller via oberoende kemiska analyser.

Den vetenskapliga litteraturen kring spolvätskor ger inget entydigt svar på den generella frågan om hyper- och hypoosmotiska lösningars betydelse för avlägsnande av frätande ämnen från ögon och hud. Resultaten kan påverka både den framtida utvecklingen av personsaneringsmedel och behandlingsråden vid stänk och översköljning. Forskningen kan omfatta både experimentella försök och kinetiska modeller.

Det finns ett stort behov av interventionsstudier av bra kvalitet. Sådana studier bör innefatta två behandlingsalternativ (Heaxafluorine/Diphoterine jämfört med konventionell vattenspolning) med likartade förhållanden. Exponeringsanalyser och kliniska bedömningar bör utföras systematiskt och redovisas i detalj. Vid införandet av nya rutiner inom en större koncern finns möjlighet att studera hur skadebilden förändras. Resultaten bör publiceras i vetenskapliga tidskrifter med granskningsförfarande.

Appendix I

Illustration av förfrågningar till Giftinformationscentralen gällande fluorvätesyra (2008-2009). För att öka läsbarheten har texten modifierats något utifrån utdrag från Giftinformationcentralens samtalsdatabas.

Fall 1

Frågeställare: Allmänheten

Orsak: Olycka yrke

Person: Vuxen man

Beskrivning: Frågeställaren har lite funderingar. Han jobbar med fluorväte och tror han fick lite på sig igår. Fick en droppe på armleden igår kväll på jobbet, sköljde med vatten efter några minuter. Idag kanske lite rött, men gör inte ont.

Koncentration: 0.2% HF, utblandat med vatten

Råd: Avvakta. Smärta och frätskada kan uppkomma med latens. Om frätskada uppstår, uppsök sjukvården.

Fall 2

Samtal 1

Frågeställare: Sjukhus läkare

Orsak: Olycka yrke

Person: Vuxen man

Beskrivning: Patienten har fått fluorvätesyra på en del av ena handen och fingrarna på den andra. Han har sköljt med vatten samt smort in med kalciumglukonatgel på arbetsplatsen. Därefter har han åkt in till sjukhus. Olyckan inträffade för 30 min sedan. Ingen synlig skada.

Koncentration: Ej koncentrerad HF, men vet ej hur utspädd - kan fråga labansvarig på arbetsplatsen.

Råd: Utspädda lösningar passerar intakt hud och kan ge svåra skador med nekroser i underliggande vävnader efter latens. Fortsätt massera in kalciumglukonatsalva så länge smärta eller irritation varar och helst ytterligare 15 min. Lämna kvar ett lager salva 24 h. Vid exponering på handen kan 10 ml salva tas i en s k kirurgisk handske (1/2 nummer större än patientens hand) som får sitta på i 4 timmar varefter ny salva och handske tas på tills smärta eller irritation försvinner. Om nagelbädden exponerats kan nageln behöva avlägsnas helt eller delvis så att kalcium kan appliceras lokalt alt kan det oftast räcka med att man "borrar" några hål i nageln och injicerar kalcium genom dem. Risk för systemeffekter om lösning >50% på >1% av kroppsytan. Ta reda på koncentration på fluorvätesyra. Om risk för systemeffekter ta följande prover: S-Ca, S-Mg, S-K, ev. S-F, Syra-basbalans, Lever- och njurstatus. Ring åter vid behov.

Samtal 2

Koncentration: < 50% på hö-hands sida + v-hand fingrar (dvs < 1% av kroppsytan)

Beskrivning: S-Ca utan anmärkning. Patienten har fått gå hem för att återkomma senare samma dag. Har nu återkommit enligt överenskommelse för att byta ut gelen mot ny laddning i handsken. 5 tim sedan exponering.

Råd: Liten risk för systemeffekter. Koncentrerade lösningar ger frätskador med omedelbara symtom. HF passerar huden och ger även skador i djupare liggande vävnader. Utspädda lösningar passerar oskadad hud och ger efter latens symtom

med intensiva smärtor. Koncentration 20-50% kan ge symtomdebut (bl a smärta) efter 1-8 timmar. Ta ett nytt S-Ca prov. Ring åter vid behov.

Fall 3

Frågeställare: Sjukhus sköterska

Orsak: Olycka yrke

Person: Vuxen man

Beskrivning: Patienten fick fluorvätesyra på armen för en timme sen. Har spolat med hexafluorine, hela flaskan 2 min. Spolade därefter med vatten i 5-10 min. Lite rodnad på område 6 x 6 cm på insidan av armvecket.

Koncentration: Vet ej koncentrationen från början men utspädd 1/3.

Råd: Risk för frätskador med latens. Ta av kläder och smycken, spola med mycket vatten. Applicera sedan efter avtorkning kalciumglukonatsalva (HF-Antidot) över exponerade områden. Salvan skall gnidas in och detta skall fortgå så länge smärta eller irritation föreligger och helst ytterligare 15 minuter. Ett lager med salva kan med fördel lämnas kvar under 24 timmar. Ring åter vid behov.

Fall 4

Frågeställare: Sjukhus läkare

Orsak: Olycka yrke

Person: Vuxen man

Beskrivning: Patienten har fått fluorvätesyra på sig. Det hela skedde under rengöring av syrakar som innehållit en blandning av fluorvätesyra och salpetersyra. Patienten märkte ingenting förrän han skulle ta av sig handskarna - det "skummade" om händerna. Ingen smärta eller hudförändringar. Hade arbetat ett par timmar. Patienten har sköljt med Hexafluorine och därefter smörjt på glukonatgel. Inga symtom syns. Ingen smärta.

Koncentration: Enligt patienten låg koncentrationånga, men vet inte exakt.

Råd: S-Ca taget. Mer Ca-gel är applicerat. Ta nytt S-Ca om 4 timmar (förutsatt att det första är normalt) och fortsatt övervakningen. Om allt är OK kan patienten gå hem och återkomma om tillkomst av smärta. Risk för systempåverkan borde inte föreligga.

Uppföljning: Giftinformationscentralen ringer senare tillbaka för att få veta S-Ca.

Patienten är nu flyttad till medicin. Läkare bedömer att den exponerade ytan är < 4%.

Ovanstående råd får gälla.

Fall 5

Samtal 1

Frågeställare: Sjukhus läkare

Orsak: Olycka yrke

Person: Vuxen man

Beskrivning: Patienten har fått fluorvätesyra på ett finger för 2 timmar sedan. Har sköljt med vatten och Hexafluorine. En timme senare appliceras kalciumglukonatgel. Huden vit missfärgad, men intakt. Lite brun under nageln. Patienten har ont i fingret.

Koncentration: 60-70%

Råd: Inmassering av kalciumglukonatsalva ska fortsätta så länge smärta eller irritation föreligger och helst ytterligare 15 minuter. Ett lager med salva kan med fördel lämnas kvar under 24 timmar. Vid exponering på handen kan 10 ml salva

tas i en s.k. kirurgisk handske ($\frac{1}{2}$ nummer större än patientens hand) som får sitta på i 4 timmar varefter ny salva och handske tas på tills smärta eller irritation försvinner.

Samtal 2

Beskrivning: Patienten har nu behandlats med gel 1½ tim, men har fortfarande mkt ont. Missfärgat område nära nagelbädden på vänster pekfinger. Exponering har skett på hela vänster pekfinger samt lite på insidan av långfingret. Sköljt med vatten genast.

Råd: Avvakta eventuell "borrning" i nagel, men rekommenderar att man ger intraarteriell behandling nu. Pat kan vid behov få smärtstillande medel, men bedömning av smärta viktig. Faxar utdrag ur huvudkortet angående behandling + dosering för intraarteriell behandling. Prover tagna, men ännu inget svar. Avfärdar personalens oro om risker med att hantera patienten.

Samtal 3

Dagen efter ringer läkare åter. Patienten fick intraarteriell infusion 2 ggr + fortsatt gel. Nu smärtfri, nageln ser bättre ut, ingen påverkan på S-Ca. Behandlingen avslutas.

Fall 6

Samtal 1

Frågeställare: Sjukhus läkare

Orsak: Olycka yrke

Person: Vuxen kvinna

Beskrivning: Patienten skulle kontrollera ett vätskefyllt bad på fabrik med saltpetersyra och fluorvätesyra. Exponerades på hela ansiktet och hela magen. Tog av alla kläder, blöt in till BH:n. Duschade i 15 minuter. Huden helt opåverkad.

Koncentration: 5,9 % fluorvätesyra

Råd: Informerar om symtom och risker med hudupptag, hypocalcemi, hypomagnesemi och arytmier samt risk för svåra frätskador i ögonen. Informerar om behov av initial spolning samt applicering av gel eller kalciumlösning. Symtom på huden kan komma med latens. Faxar information. Läkaren har hittat gelen och smörjer in och lägger på Gladpack eller liknande, spolar ögonen med kalciumlösning, på väg till IVA för att få kalcium intravenöst. Återkommer vid behov.

Samtal 2

Beskrivning: Patienten har inga som helst symtom från huden. Ca har legat bra hela tiden, endast 10 ml Ca iv initialt. Spoldropp av ögon pågår, vilket besvärar patienten. Hur länge ska ögonen sköljas?

Råd: Övergå till att droppa enligt behandlingsinformation istället. Fortsätt att upprepa Cagel i ansikte och på bröstet någon gång då och då tills 24 tim har förflutit sedan exponeringen. Återkom vid behov.

Samtal 3

Beskrivning: Det har nu gått 30 timmar sedan exponering. Ingen påverkan på Ca, Mg, K, Na. Inga hudskador eller smärta.

Råd: Behandling kan avbrytas

Fall 7

Samtal 1

Frågeställare: Sjukhus läkare

Orsak: Olycka yrke

Person: Vuxen man

Beskrivning: patienten på väg in till sjukhuset. Exponerades på jobbet för fluorvätesyra på benet. Hade av misstag ej skyddskläder på. Oklart om patienten har några symtom eller hur stor hudytta. Ska ha spolat med Hexafluorine på plats.

Koncentration: 5 %

Råd: Informerar enligt huvudkortet om risk för systempåverkan med hypokalcemi. Spolning med vatten samt inmassering av kalciumglukonatgel under lång tid. Risk för hypokalcemi etc om mer än 5% av kroppsytan vid denna koncentration. Återkom vid behov när patienten kommit in.

Samtal 2

Beskrivning: Läkaren återkommer för att fråga om namn på HF-antidot.

Råd: Hydrofluoric acid burn gel

Samtal 3

Beskrivning: Läkaren återkommer för att fråga vad Hexafluorine är. Har ej fått tag på HF-gel

Råd: Hexafluorine är inget som vi rekommenderar som behandling. Försök få tag på HFantidot.

Fall 8

Frågeställare: Sjukhus läkare

Orsak: Olycka yrke

Person: Vuxen man

Beskrivning: Exponering i samband med arbete. Patienten arbetade med betning i ca. 30 min. Arbetet innebär att en lösning - konc 2,5-10% fluorvätesyra - sprutas vilket leder till en aerosol som man vistas i. Skyddskläder knappt värda namnet enligt patienten - glipa vid glasögonen m.m. Har fått ånga/vätska på skyddsglasögon och skyddsmask, men det gick igenom masken. Patienten har varit hemma och duschat, nu till sjukhus p.g.a. att han mått lite illa, men mår nu bättre. Provsvar, inkl S-Ca och blodgas, är utan anmärkning. Lite rodnad på halsen - glipa - för övrigt opåverkad, men känner stickningar i huden. Patienten sanerad och inlagd. I övrigt ingen behandling.

Koncentration: 2,5-10 % HF

Råd: Om han fått vätska på huden bör han smörjas in med HF-gel. Enligt uppgift skall endast ånga genom masken ha kommit i kontakt med huden, tveksamt då. Rekommenderar PEF*) med tanke på eventuell risk för senare lungpåverkan. Återkom vid behov.

*)PEF, Peak Expiratory Flow är ett mått på maximala utandningsflödet i liter/minut

Appendix II

Studiebesök A

Datum: 2010-03-15

Beskrivning av besöket: Företaget kontaktade Plast & Kemi som gav oss kontaktuppgifter. Efter mejlkontakt bestämde vi om ett studiebesök. Besöket inleddes 10.00 med att kontaktpersonen beskrev företagets utveckling och produkter och jag beskrev vårt uppdrag från Arbetsmiljöverket och på vilket sätt resultatet skulle rapporteras. Vi hade sedan ett samtal om hur företaget arbetar med säkerhet kring HF och erfarenheterna kring Hexafluorine. Efter lunch visade kontaktpersonen produktionsanläggning, lager, en behandlingsanläggning samt laboratorium. Därefter gick vi igenom företagets dokumentation kring spolvätskor och besöket avslutades 14.00. Vissa kompletterande frågor har lämnats och besvarats via mejl. Företaget har även haft möjlighet att läsa denna rapport av besöket, men har inte haft några synpunkter på innehållet.

Verksamhetsbeskrivning: Företaget tillverkar och säljer s.k. betpasta bestående av HFHNO_3 samt i vissa fall även H_2SO_4 till stålindustrin. Betning är ett kemiskt alternativ till blästring och används för att rostbehandla t.ex. svetsfogar i rostfritt stål. Förutom betpastan (*pickling paste*) tillverkar företaget även betvätska (*pickling spray*) och betbad (*pickling bath*). Under senare år har produkter kring rengöring av rostfritt stål i olika offentliga miljöer/produkter ökat. Den nuvarande anläggningen startades omkring år 2000. På företaget arbetar för tillfället 13 personer med produktion och administration.

Vilka syror/baser används?

- Ca 150 ton 75 % HF importeras årligen. Företaget säljer ca 1 000 ton produkter med ett typiskt innehåll av 5 % HF. Företagen använder även stora mängder HNO_3 och en del H_2SO_4 .

Var kan exponering förekomma?

- Exponeringsrisker kan förekomma vid lastning från 200 liters fat, vid överföring mellan olika behållare, vid underhålls/reparationsarbeten av maskiner, vid betbad eller på laboratoriet. Även lagret kan utgöra en risk även om det upplevs som säkert.

Vilken säkerhetsutrustning finns?

- I produktionsanläggningen samt på labb finns nödduschar och ögonduschar. Där finns även ställ med Hexafluorine-spray (200 ml). På labb finns även sprayflaskor stående på bänkarna. Arbetarna bär även med sig sprayflaskor i hölster. I fabriken finns två tuber kalciumglukonat-salva från Medical Care.

Hur kom företaget i kontakt med Hexafluorine?

- Företaget lanserade Hexafluorine inom hela koncernen. Det var då framförallt som påsar att bära med sig. Någon erfarenhet av hur det var innan Hexafluorine infördes finns inte.

Vilken typ av produkter används/har använts?

- Påsarna upplevdes som opraktiska och svåra att använda. Prevor utvecklade då en produkt specifikt för betningsprodukter, en 200 ml Hexafluorine-spray som saluförs under namnet "First Aid Spray 910". Denna spray säljs även vidare till kunderna. Tidigare användes även DAP-"släckare" i fabriken, men dessa används ej längre då

hållbarheten bara var 2 år (troligen p.g.a. att de ska vara sterila) samt att kostnaden ansågs väl hög. Dessutom hade behållarna svårt att klara den korrosiva miljön och går inte att testa regelbundet på samma sätt som en nöddusch. Eftersom de ville ha DAP:en placerad så nära källan som möjligt så hamnar de i zonen där man använder personlig skyddsutrustning (mask, dräkt osv) detta medför att miljön är ganska korrosiv. Framförallt är det nog HNO₃ som fräter på delarna av acetal på DAPen t ex sprutmunstycket.

Finns några samarbetspartners kring arbetssäkerheten?

- Säkerhetsanalysen av anläggningen har genomförts av SWECO, arbetet med säkerhetsdatablad av Farligt gods center och personalvård av företagshälsovården.

Vilken typ av utbildning om HF och behandling har de anställda?

- För ca 10 år sedan genomförde Medical Care (återförsäljare av Hexafluorine) en utbildning. I övrigt hålls intern utbildning om samtliga kemikalier som företaget hanterar. Informationen uppdateras ca vart annat år eller vid nyanställning.

Har företaget haft några tillbud?

- Det finns inga registrerade tillbud senaste tio åren och enligt de anställda har ingen kund klagat på att Hexafluorine inte fungerat tillfredställande. Sprayen används ofta "förebyggande" då man ibland sprayar lite på händerna för säkerhets skull om man tror att man kan ha fått stänk på händerna, t.ex. på labb.

Har ni någon gång kontaktat Giftinformationscentralen?

- Nej, men produkterna finns registrerade i Giftinformationscentralens databas.

Finns någon typ av larm eller mätutrustning för att varna för HF?

- Företaget har Drägers mätutrustning QuadGuard monterad, men den används inte eftersom den inte fungerade tillfredställande, de letar andra alternativ.

Vilken typ av information ger företaget till sina kunder?

- Det finns en handbok om betning och säkerhetsdatablad. Säkerhetsdatabladerna nämner två alternativa behandlingar: kalciumglukonat-gel samt i andra hand Hexafluorine.

Hur upplevs Hexafluorine?

- De har en "småskeptisk" inställning eftersom underlaget känns magert. Samtidigt inger användningen av sprayer en känsla av att det fungerar och den upplevs behändig att använda och praktisk eftersom den går att bära med sig.

Övrigt?

Koncernen använder inte Hexafluorine i USA eller Kanada eftersom det saknas FDA godkännande. Enligt Prevor arbetar man på att få ett tillstånd, men ännu finns inget.

Studiebesök B

Datum: 2010-04-05

Beskrivning av besöket: Företaget kontaktade Plast & Kemi som gav oss kontaktuppgifter. Efter mejlkontakt bestämde vi om ett studiebesök. Med på besöket var förutom QA-ansvarig, även Health Safety Environment Manager och en företagssköterska. Besöket inleddes 9.30 med att företagets representanter beskrev företagets utveckling och produkter. Jag berättade därefter om vårt uppdrag från Arbetsmiljöverket och på vilket sätt resultatet skulle rapporteras. Vi hade sedan ett samtal

om hur företaget arbetar med säkerhet kring fettaminer och erfarenheter av Diphoterine och andra spolvätskor, i huvudsak 0,5 % ättiksyra. Efter lunch visades produktionsanläggningen med tillverkning, utomhuslager, lastplatser, provtagningsställen och fatpackningsanläggning. Företaget använde egen kamera. Med under denna del av besöket var även huvudskyddsombudet. Vi samtalade under besöket med flera arbetare som kunde berätta om egna och andras erfarenhet av exponering för aminer och användning av spolvätskor. Därefter gick vi igenom företagets dokumentation kring spolvätskor och besöket avslutades 15.30. Vissa kompletterande dokument och foton har lämnats i efterhand via mejl. Företaget har även haft möjlighet att läsa denna rapport av besöket och har kompletterat vissa faktauppgifter.

Verksamhetsbeskrivning: Anläggningen är en del av en större anläggning och har sedan 50-talet tillverkat fettaminer. På området finns flera andra anläggningar med annan kemikalietillverkning. Totalt har koncernen 70 000 anställda varav ca 80 arbetar inom denna anläggning. 250 olika produkter tillverkas och säljs som intermediärer till annan industri. Gemensam nämnare är att alla produkter ger särskilda ytegenskaper. Viktiga användningsområden är bindemedel till asfalt, flotationsmedel till gruvindustri samt rengöringsmedel. Koncernen driver liknande anläggningar i Sverige och internationellt. I grova drag bildas fettaminer från fett och ammoniak. Produkterna håller hög koncentration.

Vilka ämnen används?

Företaget omsätter ca 27 000 ton kemikalier med ett typiskt innehåll av 50-100% fettaminer av olika längd (C8-C22). Konsistensen varierar från flytande (som vatten) till fast (som stearin). Färgen varierar från klar till brun. Doften påminner om en slags stickande fet stearindoft och är tydlig på hela anläggningen.

Var kan exponering förekomma?

Mycket sker i slutna system och exponeringsriskerna är störst vid provtagning, driftslabb, packning och reparation/underhåll. Små stänk på händer är relativt vanligt och enstaka tillbud har skett de senaste fem åren, bland annat då en slang gick sönder och sprutade varm amin över en anställd.

Vilken säkerhetsutrustning finns?

Kring produktionsanläggningen går en gul linje. Innanför denna krävs heltäckande klädsel och täckande skor samt hjälm med visir eller skyddsglasögon. I produktionsanläggningen finns larmade nödduschar och ögonduschar. På flera ställen hänger även mindre hyllor med behållare för ögonspolning (salinlösning samt ättikslösning 0,5%). Samtliga anställda har små ögonsköljare med 50 ml Diphoterine i bröstfickan eller bältet. Företagshälsovården sköts av ett konsultbolag och vid ev. akuttransport till sjukhus ska skyddsblad skickas med. På anläggningen finns även en särskild industribrandkår.

Hur kom företaget i kontakt med Diphoterine?

Det är oklart när Diphoterine först introducerades, men det har troligen funnits i ca 10 år. Bidragande kan ha varit användningen vid andra anläggningar inom koncernen.

Vilken typ av produkter används/har använts?

Alla anställda bär små ögonsköljflaskor med 50 ml med Diphoterine. Större förpackningar av Diphoterine används ej. Andra spolvätskor finns i större förpackningar.

Vilken typ av utbildning om kemikalier och behandling har de anställda?

Utbildning omfattar storövning vartannat år samt en introduktionskurs (även webbaserad) på ca 1-1½ timme. Utbildning ges även till entreprenörer och chaufförer. Introduktionsutbildningen upprepas vart tredje år för egna anställda och varje år för entreprenörer.

Har företaget haft några tillbud?

Det finns enstaka registrerade tillbud senaste fem åren. Det allvarligaste fallet rörde en anställd som blev översköld då en slang brast. Kollegorna hjälpte omgående till med att spola med både Diphoterine och ättiksyra. Det finns också exempel på fördröjd effekt då personer fått ånga innanför visiret och reagerat efter flera timmar. Även stänk i ögat har förekommit och då användes Diphoterine och därefter ättiksyra. Den person vi träffade hade dock fått så ont i ögat att han glömt bort att han hade Diphoterine i bröstfickan och istället rusat till kontrollrummet vilket fördröjt spolningen ca 1 minut. Ibland används ättiksyra "förebyggande" då man misstänker att man kan ha fått stänk på händerna, t.ex. på labb. Ett känt fenomen är s.k. aminmyggor då man på natten efter ett arbetspass får kliande röda utslag till följd av exponering som man inte märkt under dagen. Detta behandlas med tvål och vatten följt av kortisonsalva. Inga kvarvarande skador på hud/ögon har rapporterats, men personerna upplever en ökad irritationskänslighet i ögonen efteråt, därför har vissa gått över till att använda friskluftsmasker vid vissa arbetsmoment.

Har ni någon gång kontaktat Giftinformationscentralen?

Nej, men produkterna finns troligen registrerade i Giftinformationscentralens databas. Tidigare fanns särskilt info om företagets produkter på akutmottagningen, men idag litar man till att Giftinformationscentralen kan ta fram relevant info, enligt önskemål från akutmottagningen.

Finns någon typ av larm eller mätutrustning för att varna?

Inte för aminer, men för explosionsrisk, lågt syre och s.k. sniffers.

Vilken typ av information ger företaget till sina kunder?

Säkerhetsdatablad och skyddsdatablad. Där anges följande: Vid hudkontakt, tag genast av nedstänkta kläder och skor. Tvätta huden omgående med 0,5 % ättiksyralösning, använd därefter tvål och vatten. Sök läkarvård. Vid kontakt med ögonen, skölj omedelbart med 0,5 % ättiksyralösning, skölj därefter med mycket vatten under en längre tid. Omedelbart till läkare. Fortsätt att skölja, även under transporten.

Hur upplevs Diphoterine?

Till fördelarna hör den praktiska förpackningen som går att bära med sig samt upplevs som lättare att använda än då man ska spruta ögat underifrån. Andra fördelar är att den påstås ha ett brett användningsspektrum vilket passar den diversierade verksamheten inom området. Dessutom vill man gärna slippa ättiksyra i ögonen. Tidigare användes 3 % syra för hud-stänk, men på grund av förväxlingsrisk har man nu enbart 0,5 %. De främsta nackdelarna är den ekonomiska kostnaden och upplevelsen av att ättiksyra är effektivare. De anser dock att Diphoterine är bättre än vatten.

Studiebesök C

Datum: 2010-05-07

Beskrivning av besöket: Företaget har under flera år varit aktivt i diskussionerna kring Hexafluorine. Efter mejlkontakt bestämde vi om ett studiebesök. Med på besöket var förutom säkerhetschefen även företagsläkaren, huvudskyddsombud, samt chefen på syrabehandlingsstationen. Besöket inleddes 10.00 med att säkerhetschefen presenterade företagets utveckling och produktion, säkerhetspolicy, tidigare olyckor samt nuvarande säkerhetsrutiner. Efter lunch visades produktionsanläggningen med kallvalsning, betbad, syramottagningsstation och lager. Avslutningsvis hade vi ett samtal om företagets intryck av debatten kring Hexafluorine och vilken dokumentation som de hade kring spolvätskor. Besöket avslutades 15.30. Vissa kompletterande dokument har lämnats i efterhand via mejl. Företaget har även haft möjlighet att läsa denna rapport av besöket och har kompletterat vissa faktauppgifter.

Verksamhetsbeskrivning: Anläggningen är en del av en koncern, som har 8 000 anställda i 30 länder. På industriområdet finns 600 anställda, varav 300 inom den aktuella tillverkningen av rostfri stålplåt. Kunder finns bland annat inom livsmedelsindustri, värmeväxlare och fasadanläggning. Anläggningen är klassad som Seveso-anläggning på grund av stora volymer gasol och HF.

Vilka ämnen används?

I betbadet används HF och HNO₃. Ca 700 ton 70-75% HF används årligen och kommer via järnväg, ungefär en vagn (20 ton) per vecka.

Var kan exponering förekomma?

På grund av tidigare olyckor vid mottagning och förvaring av koncentrerad HF har man byggt en sluten mottagningsstation. Idag bedöms de största riskerna vara vid reparation/underhåll.

Vilken säkerhetsutrustning finns?

Mycket av säkerhetsarbetet bygger på slutna system. Betbadet är slutna och koncentrerad HF förflyttas i dubbelmantlade rörledningar från den särskilda syramottagningsstationen. Denna station är byggd så att järnvägsvagnen rullas in och slangarna kopplas på. Själva tömningen styrs sedan från ett särskilt kontrollrum som är försett med övertryck. Det finns även ett sprinklersystem samt ett fång under byggnaden som kan samla upp syra om ett haveri skulle ske. Vid företagets nödstationer finns skåp med Hexafluorine. Arbetare som kan komma i kontakt med HF bär även med sig Hexafluorine i hölster. Det finns även vanliga nödduschar på flera platser. Någon kalciumglukonatgel finns inte på företaget. Alla som exponeras körs till sjukhus och får då med sig ett litet kort med information om HF. På arbetsplatsen finns 34 personer i en beredskapsstyrka med särskild utbildning.

Hur kom företaget i kontakt med Diphoterine och Hexafluorine?

Det är oklart när Diphoterine först introducerades, men det har troligen funnits i ca 10 år. Bidragande kan ha varit användningen vid andra anläggningar inom koncernen. En lärare i katastrofmedicin, var den som först tipsade om Diphoterine och sedan hittade man Hexafluorine. Det fanns också positiva rapporter från Tyskland som man tog intryck av.

Vilken typ av produkter används/har använts?

Hexafluorine, DAP 5 liter samt 500-ml påsar.

Vilken typ av utbildning om kemikalier och behandling har de anställda?

Medical Care (återförsäljare av spolvätskorna) håller i utbildningen och anställda ska gå om kursen vart femte år. Alla som arbetar på området går även en 3 timmars utbildning om säkerhetsfrågor.

Har företaget haft några tillbud?

I nuläget sker ca 5 olyckor per år vilket är en minskning från ca 20 st 1998. De flesta olyckor har dock andra orsaker än HF. Februari 1996 skedde ett stort utsläpp av HF då en förvaringscistern sprang läck. Olyckan ledde inte till några allvarliga hälsoeffekter men avslöjade många brister i säkerhetsarbetet och räddningsarbetet. Efter olyckan byggdes det nya systemet för syramottagning, som enligt företaget blivit normerande inom branschen. Senare samma år (dvs. augusti 1996) fick en arbetare ca 50 ml 70% HF sprutat över sig. Personen kom till nöddusch inom 10 sekunder men blev ändå allvarligt skadad och fick flera hjärtstillestånd. 1997 skedde 2 olyckor med HF. En arbetare fick blandsyra på ryggen vilket inte upptäcktes förrän efter ca 5 timmar och vid ett annat tillfälle skadades 3 personer av HF. 1998-2002 registrerades 21 fall av HF exponering.

Har ni någon gång kontaktat Giftinformationscentralen?

Kontakterna med Giftinformationscentralen har varit ansträngda pga olika åsikter om lämpligheten att använda Hexafluorine.

Finns någon typ av larm eller mätutrustning för att varna?

Företaget använder sk. sniffers i mottagningshuset som utlöser larm vid halter över 2 ppm. Man mäter även fluorider i urin som en biomarkör för exponering. Ca 2-3 personer per år blir avstängda pga för höga halter.

Hur upplevs Hexafluorine?

Företaget anser att erfarenheterna från före introduktionen av Hexafluorine med nuvarande situation visar att spolvätskan fungerar och är klart bättre än alternativ behandling med vatten och kalciumglukonat-salva. Enligt företaget säger arbetarna att "smärtan försvinner direkt" till skillnad från förr då man var tvungen att smörja med salva upprepade gånger under lång tid. Man anser även att salvan är svår att applicera på ett bra sätt i ett akut skede och över större hudytor. Den enda bieffekt som man tycker finns är en viss torrhetssänsa i ögonen, som går bort när man sköljer med salinlösning. Företaget berättar att Prevor inte vill tala om innehållet eller söka patent eftersom det medför en uppenbar risk för konkurrens och att detta medför problem i bedömningen av produkten.

Referenser

- AFS 1999:7. Arbetsmiljöverkets föreskrifter, Första hjälpen och krisstöd.
- Arbete och Hälsa (2000:21). Vetenskapligt underlag för hygieniska gränsvärden. 21 (Svenska Kriteriegruppen, ed.)
- Arbete och Hälsa (2005:17). Vetenskapligt Underlag för Hygieniska Gränsvärden 26 (Svenska Kriteriegruppen, ed.)
- Arbete och Hälsa (2006:9). Vetenskapligt underlag för hygieniska gränsvärden. 27 (S. Kriteriegruppen, ed.)
- Arbete och Hälsa (2009:7). Sulphuric, hydrochloric, nitric and phosphoric acids. (The Nordic Expert Group for Criteria Documentation of Health Risks from Chemicals, ed.)
- ATSDR (2010). Medical Management Guidelines for Hydrogen Fluoride (HF), Vol. 2010. Agency for Toxic Substances and Disease Registry,.
- Beiran, I., Miller, B., and Bentur, Y. (1997). The efficacy of calcium gluconate in ocular hydrofluoric acid burns. *Hum Exp Toxicol* **16**, 223-8.
- Bracken, W. M., Cuppage, F., McLaury, R. L., Kirwin, C., and Klaassen, C. D. (1985). Comparative effectiveness of topical treatments for hydrofluoric acid burns. *J Occup Med* **27**, 733-9.
- Buckingham, F. M. (1988). Surgery: a radical approach to severe hydrofluoric acid burns. A case report. *J Occup Med* **30**, 873-4.
- Burgher, F., Mathieu, L., and Blomet, J. (2009). Hexafluorine, emergency washing solution for ocular and cutaneous splashes of hydrofluoric acid, version 2009. Prevor.
- Cavallini, M., and Casati, A. (2004). A prospective, randomized, blind comparison between saline, calcium gluconate and diphoterine for washing skin acid injuries in rats: effects on substance P and beta-endorphin release. *Eur J Anaesthesiol* **21**, 389-92.
- Chen, Y. H., Su, W. L., and Liou, S. H. (2002). Treatment of digital hydrofluoric acid burns. *Zhonghua Yi Xue Za Zhi (Taipei)* **65**, 326-30.
- Donoghue, A. M. (2010). Diphoterine for alkali chemical splashes to the skin at alumina refineries. *Int J Dermatol* **49**, 894-900.
- Dunn, B. J., MacKinnon, M. A., Knowlden, N. F., Billmaier, D. J., Derelanko, M. J., Rusch, G. M., Naas, D. J., and Dahlgren, R. R. (1992). Hydrofluoric acid dermal burns. An assessment of treatment efficacy using an experimental pig model. *J Occup Med* **34**, 902-9.
- Gerard, M., Josset, P., Louis, V., Menerath, J. M., Blomet, J., and Merle, H. (2000). [Is there a delay in bathing the external eye in the treatment of ammonia eye burns? Comparison of two ophthalmic solutions: physiological serum and Diphoterine]. *J Fr Ophtalmol* **23**, 449-58.
- Hall, A. H., Blomet, J., and Mathieu, L. (2003). Topical treatments for hydrofluoric acid burns: a blind controlled experimental study. *J Toxicol Clin Toxicol* **41**, 1031-2; author reply 1033-4.
- Hall, A. H., Cavallini, M., Mathieu, L., and Maibach, H. I. (2009). Safety of dermal diphoterine application: an active decontamination solution for chemical splash injuries. *Cutan Ocul Toxicol* **28**, 149-56.
- Harris, J. C., Rumack, B. H., and Bregman, D. J. (1981). Comparative efficacy of injectable calcium and magnesium salts in the therapy of hydrofluoric acid burns. *Clin Toxicol* **18**, 1027-32.
- Hatzifotis, M., Williams, A., Muller, M., and Pegg, S. (2004). Hydrofluoric acid burns.

Burns **30**, 156-9.

Höjer, J., Personne, M., Hulten, P., and Ludwigs, U. (2002). Topical treatments for hydrofluoric acid burns: a blind controlled experimental study. *J Toxicol Clin Toxicol* **40**, 861-6.

Hulten, P., Hojer, J., Ludwigs, U., and Janson, A. (2004). Hexafluorine vs. standard decontamination to reduce systemic toxicity after dermal exposure to hydrofluoric acid. *J Toxicol Clin Toxicol* **42**, 355-61.

Höjer, J., Personne, M., Hulten, P., and Ludwigs, U. (2003). Existing evidence does not support the use of hexafluorine. *Clinical toxicology* **41**, 1033-1034.

Ikeda, N., Hayasaka, S., Hayasaka, Y., and Watanabe, K. (2006). Alkali burns of the eye: effect of immediate copious irrigation with tap water on their severity. *Ophthalmologica* **220**, 225-8.

Kompa, S., Redbrake, C., Dunkel, B., Weber, A., and Schrage, N. (2006). Corneal calcification after chemical eye burns caused by eye drops containing phosphate buffer. *Burns* **32**, 744-7.

Kompa, S., Redbrake, C., Hilgers, C., Wustemeyer, H., Schrage, N., and Remky, A. (2005). Effect of different irrigating solutions on aqueous humour pH changes, intraocular pressure and histological findings after induced alkali burns. *Acta Ophthalmol Scand* **83**, 467-70.

Kompa, S., Schareck, B., Tymptner, J., Wustemeyer, H., and Schrage, N. F. (2002). Comparison of emergency eye-wash products in burned porcine eyes. *Graefes Arch Clin Exp Ophthalmol* **240**, 308-13.

Kono, K., Watanabe, T., Dote, T., Usuda, K., Nishiura, H., Tagawa, T., Tominaga, M., Higuchi, Y., and Onnda, M. (2000). Successful treatments of lung injury and skin burn due to hydrofluoric acid exposure. *Int Arch Occup Environ Health* **73 Suppl**, S93-7.

Kono, K., Yoshida, Y., Watanabe, M., Tanioka, Y., Dote, T., Orita, Y., Bessho, Y., Yoshida, J., Sumi, Y., and Umebayashi, K. (1992). An experimental study on the treatment of hydrofluoric acid burns. *Arch Environ Contam Toxicol* **22**, 414-8.

Kuckelkorn, R., Schrage, N., Keller, G., and Redbrake, C. (2002). Emergency treatment of chemical and thermal eye burns. *Acta Ophthalmol Scand* **80**, 4-10.

Langefeld, S., Press, U. P., Frentz, M., Kompa, S., and Schrage, N. (2003). [Use of lavage fluid containing diphoterine for irrigation of eyes in first aid emergency treatment]. *Ophthalmologe* **100**, 727-31.

Luka, A., Stolbach, A., and Hoffman, R. S. (2007). Response to "Prevention of CS 'tear gas' eye and skin effects and active decontamination with diphoterine: preliminary studies in 5 French Gendarmes". *J Emerg Med* **32**, 309-10; author reply 310-1.

Mathieu, L., Burgher, F., and Blomet, J. (2007a). Comparative evaluation of the active eye and skin chemical splash decontamination solutions Diphoterine and Hexafluorine with water and other rinsing solutions: Effects on burn. *J Chem Health Safety* **14**, 32-39.

Mathieu, L., Burgher, F., and Hall, A. H. (2007b). Diphoterine chemical splash decontamination solution: skin sensitization study in the guinea pig. *Cutan Ocul Toxicol* **26**, 181-7.

Mathieu, L., Nehles, J., Blomet, J., and Hall, A. H. (2001). Efficacy of hexafluorine for emergent decontamination of hydrofluoric acid eye and skin splashes. *Vet Hum Toxicol* **43**, 263-5.

McCulley, J. P., Whiting, D. W., Petitt, M. G., and Lauber, S. E. (1983). Hydrofluoric acid burns of the eye. *J Occup Med* **25**, 447-50.

Merle, H., Donnio, A., Ayeboua, L., Michel, F., Thomas, F., Ketterle, J., Leonard, C., Josset, P., and Gerard, M. (2005). Alkali ocular burns in Martinique (French West

Indies) Evaluation of the use of an amphoteric solution as the rinsing product. *Burns* **31**, 205-11.

Morgan, S. J. (1987). Chemical burns of the eye: causes and management. *Br J Ophthalmol* **71**, 854-7.

Murao, M. (1989). Studies on the treatment of hydrofluoric acid burn. *Bull Osaka Med Coll* **35**, 39-48.

Nehles, J., Hall, A. H., Blomet, J., and Mathieu, L. (2006). Diphoterine for emergent decontamination of skin/eye chemical splashes: 24 cases. *Cutan Ocul Toxicol* **25**, 249-58.

Ohata, U., Hara, H., and Suzuki, H. (2005). 7 cases of hydrofluoric acid burn in which calcium gluconate was effective for relief of severe pain. *Contact Dermatitis* **52**, 133-7.

Rihawi, S., Frentz, M., Becker, J., Reim, M., and Schrage, N. F. (2007). The consequences of delayed intervention when treating chemical eye burns. *Graefes Arch Clin Exp Ophthalmol* **245**, 1507-13.

Rihawi, S., Frentz, M., Reim, M., and Schrage, N. F. (2008). Rinsing with isotonic saline solution for eye burns should be avoided. *Burns* **34**, 1027-32.

Rihawi, S., Frentz, M., and Schrage, N. F. (2006). Emergency treatment of eye burns: which rinsing solution should we choose? *Graefes Arch Clin Exp Ophthalmol* **244**, 845-54.

Schrage, N. F., Kompa, S., Ballmann, B., Reim, M., and Langefeld, S. (2005). Relationship of eye burns with calcifications of the cornea? *Graefes Arch Clin Exp Ophthalmol* **243**, 780-4.

Schrage, N. F., Kompa, S., Haller, W., and Langefeld, S. (2002). Use of an amphoteric lavage solution for emergency treatment of eye burns. First animal type experimental clinical considerations. *Burns* **28**, 782-6.

Schrage, N. F., Schlossmacher, B., Aschenbrenner, W., and Langefeld, S. (2001). Phosphate buffer in alkali eye burns as an inducer of experimental corneal calcification. *Burns* **27**, 459-64.

Soderberg, K., Kuusinen, P., Mathieu, L., and Hall, A. H. (2004). An improved method for emergent decontamination of ocular and dermal hydrofluoric acid splashes. *Vet Hum Toxicol* **46**, 216-8.

SPIN (2008). Substances in Products in the Nordic Countries, Vol. 2010.

Spoler, F., Forst, M., Kurz, H., Frentz, M., and Schrage, N. F. (2007). Dynamic analysis of chemical eye burns using high-resolution optical coherence tomography. *J Biomed Opt* **12**, 041203.

Spoler, F., Frentz, M., Forst, M., Kurz, H., and Schrage, N. F. (2008). Analysis of hydrofluoric acid penetration and decontamination of the eye by means of timeresolved optical coherence tomography. *Burns* **34**, 549-55.

Takase, I., Kono, K., Tamura, A., Nishio, H., Dote, T., and Suzuki, K. (2004). Fatality due to acute fluoride poisoning in the workplace. *Leg Med (Tokyo)* **6**, 197-200.

Thomas, D., Jaeger, U., Sagoschen, I., Lamberti, C., and Wilhelm, K. (2009). Intraarterial calcium gluconate treatment after hydrofluoric acid burn of the hand. *Cardiovasc Intervent Radiol* **32**, 155-8.

Viala, B., Blomet, J., Mathieu, L., and Hall, A. H. (2005). Prevention of CS "tear gas" eye and skin effects and active decontamination with Diphoterine: preliminary studies in 5 French Gendarmes. *J Emerg Med* **29**, 5-8.

Yasuda, H., Honda, S., Yamamoto, O., and Asahi, M. (1999). Therapeutic effect of topical calcium gluconate for hydrofluoric acid burn--time limit for the start of the treatment. *J Uoeh* **21**, 209-16.

Arbetsmiljöverket
112 79 Stockholm
Besöksadress Lindhagensgatan 133
Telefon 010-730 90 00
Fax 08-730 19 67
www.av.se

This publication can be download from
www.av.se/publikationer/rapporter/