

Bestimmung des Chrom(VI)-Gehaltes in Zementen

Teil 3: Bestimmung des Chromatgehaltes in der Zementsackware

K. Kersting, J. Wehde, W. Leimbrock, D. Breuer

1 Einleitung

Jährlich wird bei mehr als 400 Beschäftigten Zement bzw. Chromat als Verursacher einer berufsbedingten Hauterkrankung – die so genannte Maurerkrätze – anerkannt (Bild 1). Die Maurerkrätze entsteht durch regelmäßigen Hautkontakt mit chromathaltigen Zementen oder zementhaltigen Zubereitungen, wobei der Ausbruch der Erkrankung u. a. von der Dauer des Umgangs und der Konzentration des im Wasser gelösten Chromats abhängt. Neben dem persönlichen Leid der Erkrankten führt diese Erkrankung auch zu erheblichen Kosten durch die Entschädigungsleistungen bei den Berufsgenossenschaften und Ausfallzeiten in den Betrieben.

Chromat entsteht beim oxidativen Brennen des Zementklinkers aus den darin in Spuren enthaltenen Chromsalzen. Wird dem Zement Wasser zugesetzt, löst sich Chromat in der stark alkalischen Lösung und kann so die Haut der Verarbeiter durchdringen. Frühere Untersuchungen zeigten in den in Deutschland vertriebenen Portlandzementen Gehalte an wasserlöslichen Chromaten zwischen 2 und 35 mg/kg [1; 2].

Chromat hat bautechnisch keine Bedeutung, eine Eliminierung aus dem Zement ist technisch möglich und aufgrund der hohen Erkrankungszahlen erforderlich. 1993 wurde die TRGS 613 [3] veröffentlicht, die den Einsatz chromatarmer Zemente und chromatarmer zementhaltiger Zubereitungen fordert. Chromatarm im Sinne der TRGS bedeutet, dass der Chromatgehalt weniger als 2 mg/kg bezogen auf die Trockenmasse des Produktes beträgt. Chromatarme Zemente können durch die Zugabe eines Reduktionsmittels (z. B. Eisen(II)sulfat oder Zinn(II)sulfat) zum Zement hergestellt werden.

Im Rahmen der „Branchenvereinbarung Zement“ haben sich im Dezember 1998 alle beteiligten Verbände und Institutionen verpflichtet, gemeinsam die Reduzierung der Chromatgehalte und damit eine Senkung der Erkrankungszahlen herbeizuführen. Die Zementhersteller hatten angekündigt, ab Sommer 1999 in Süddeutschland und ab Anfang 2000 bundesweit nur noch chromatarme Zemente herzustellen. Die chromatarmen Zemente sind mit dem Aufdruck „Chromatarm entsprechend TRGS 613“ versehen und können somit leicht von nicht chromatarmer Ware unterschieden werden (siehe auch [4]). Viele ausländische Hersteller haben auf diese Situation schnell reagiert und

Zusammenfassung Die hohen durch Chromat im Zement verursachten Erkrankungszahlen haben 1998 dazu geführt, dass alle beteiligten Institutionen und Verbände gemeinsam die Reduzierung der Erkrankungszahlen herbeiführen wollen. Ein großer Schritt war die bundesweite Einführung chromatarmer Zemente als Sackware und das Einwirken auf die Unternehmen, ausschließlich chromatarme Produkte zu verwenden und diese mit geeigneten Schutzhandschuhen zu verarbeiten. Um eine vergleichende Beurteilung von Zementen auf der Basis von Analysen durchführen zu können, muss das in den Technischen Regeln für Gefahrstoffe TRGS 613 genannte Analysenverfahren präzisiert werden. Aufgrund der von den meisten Zementherstellern gewählten Art und Zugabeform des Reduktionsmittels führen die entsprechend der TRGS 613 möglichen Aufbereitungsschritte zu unterschiedlichen Analyseergebnissen, wobei der Grenzwert von 2 mg/kg für Chrom(VI) in vielen Fällen überschritten wird.

Determination of the chromium(VI) content in cement – Part 3: Determination of the chromium(VI) content in cement bags

Abstract The high rate of illness caused by chromate in cement has in 1998 led all the institutions and associations to call for a reduction in these illness figures. A large step in this direction was the introduction of low-chromate cements sold in bags and an appeal to firms only to use the low-chromate products, and only to work with them using suitable safety gloves. A comparative assessment of the cements based on analyses required the analytic processes described in TRGS 613 to be made more precise. Due to the manner and form chosen by most cement producers for adding reducing agents, the possible steps in preparation described in TRGS 613 has led to different analytic results, whereby the 2 mg/kg limit value for chromium(VI) is often exceeded.

produzieren inzwischen für den deutschen Markt chromatarme Sackzemente.

Bei Vergleichsuntersuchungen wurden in der Vergangenheit bei der Bestimmung des Chromatgehaltes in chromatarmen Sackzementen zum Teil deutliche Unterschiede zwischen den Ergebnissen verschiedener Labore festgestellt.

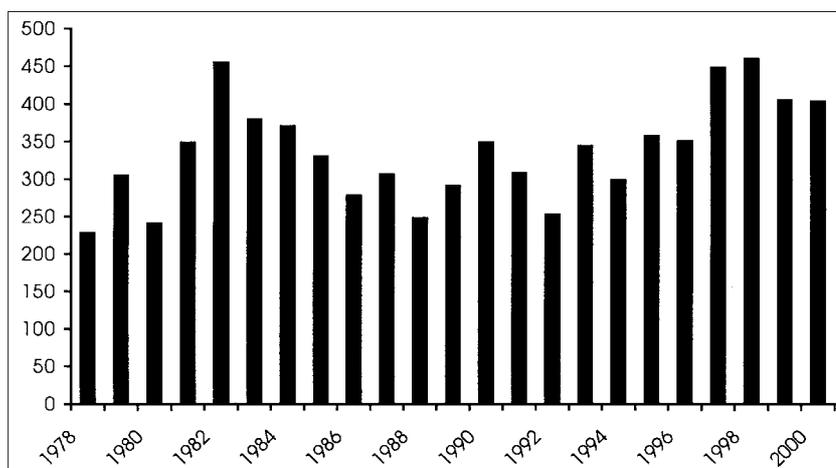


Bild 1 Zementverursachte Hauterkrankungen im Bereich der gewerblichen Berufsgenossenschaften.

Dr. rer.nat. Klaus Kersting,
Arbeitsgemeinschaft der Bau-Berufsgenossenschaften, Frankfurt am Main.

Dr. rer. nat. Wolfgang Leimbrock,
Sächsisches Landesinstitut für Arbeitssicherheit und Arbeitsmedizin, Chemnitz.

Dipl.-Ing. Jürgen Wehde,
Zentralstelle für Arbeitsschutz bei der Hessischen Landesanstalt für Umwelt, Kassel.

Dr. rer. nat. Dietmar Breuer,
Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit – BIA, Sankt Augustin.

Tabelle 1 | An der Branchenregelung Zement beteiligte Institutionen.

| |
|---|
| Bergbau-Berufsgenossenschaft |
| Berufsgenossenschaften der Bauwirtschaft |
| Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) |
| Bundesverband der Betriebskrankenkassen (BKK) |
| Bundesverband der Deutschen Mörtelindustrie e. V. (BDM) |
| Bundesverband der Deutschen Transportbetonindustrie e. V. |
| Bundesverband der Deutschen Zementindustrie e. V. (BDZ) |
| Bundesverband der Innungskrankenkassen (IKK) |
| Bundesverband Deutsche Beton- und Fertigteileindustrie e. V. |
| Bundesverband Deutscher Baustoff-Fachhandel e. V. |
| Bundesverband Estrich und Belag e. V. (BEB) |
| Deutsche Bauchemie e. V. |
| Hauptverband der Deutschen Bauindustrie e. V. |
| Industriegewerkschaft Bauen-Agrar-Umwelt (IG BAU) |
| Industriegewerkschaft Bergbau, Chemie, Energie (IG BCE) |
| Länderausschuss für Arbeitsschutz und Sicherheitstechnik (LASI) |
| Landesoberbergamt Nordrhein-Westfalen |
| Industrieverband Klebstoffe e. V. |
| Steinbruchs-Berufsgenossenschaft |
| Verein Deutscher Zementwerke e. V. (VDZ) |
| Zentralverband des Deutschen Baugewerbes (ZDB) |

2 Chromatbestimmung in handelsüblichen Zementen

Alle an der Branchenregelung beteiligten Institutionen (**Tabelle 1**) – insbesondere die Staatlichen Arbeitsschutzbehörden und Berufsgenossenschaften – waren aufgefordert, durch entsprechende Beratungen sowie erforderlichenfalls durch Anordnungen darauf hinzuwirken, dass auf Baustellen bei der händischen Verarbeitung nur noch chromatarme zementhaltige Produkte verwendet werden und das Gebot zum Tragen von nitrilgetränkten Baumwollhandschuhen beachtet wird.

Von den Berufsgenossenschaften und der Staatlichen Arbeitsschutzverwaltung der Länder Hessen und Sachsen wurde die Umsetzung der Branchenvereinbarung im Jahr 1999 erstmals kontrolliert. Die auf Baustellen durchgeführten Revisionen sollten u. a. klären, ob chromatarme Zemente verwendet werden und der Grenzwert von 2 mg/kg bei den verwendeten Zementen eingehalten wird. Dazu wurden jeweils drei Proben aus den Zementsäcken entnommen und entsprechend der Vorschrift der TRGS 613 untersucht.

Das Ergebnis war keineswegs zufriedenstellend (**Bild 2**), da nur etwa 20 % der Proben Chromatgehalte unter 2 mg/kg aufwiesen und der maximale Chromatgehalt bei 40 mg/kg lag. Allerdings ergaben sich bei Vergleichsmessungen zwischen Laboren einiger Zementhersteller und den Laboren der Arbeitsschutzbehörden Differenzen in den Chromatgehalten.

3 Ringversuche zur Chromatbestimmung

Das Lenkungsgrremium zur Branchenregelung hatte nach Kenntnisnahme der Problematik beschlossen, einen Ringversuch zur Klärung der unterschiedlichen Analysenbefunde durchzuführen und eine einheitliche Vorgehensweise abzustimmen.

3.1 Erster Ringversuch

In einem Ringversuch, an dem Labore der Hersteller, die Ländermessstellen aus Hessen und Sachsen sowie das Berufsgenossenschaftliche Institut für Arbeitssicherheit – BIA teilnahmen, wurden sechs handelsübliche Zemente auf den Gehalt an wasserlöslichem Chrom(VI) untersucht. Dabei handelte es sich um vier Zemente, denen kein Reduktionsmittel zugesetzt worden war (Zemente 1 bis 4), und um zwei Zemente, die im Baustoffhandel als Sackware gekauft wurden und die Reduktionsmittel – in beiden Fällen FeSO₄ – enthielten (Zemente 5 bis 6).

Nach Angaben der Zementindustrie beträgt die Zugabemenge des Eisen(II)sulfats bei den chromatreduzierten Zementen stets ein Vielfaches der stöchiometrisch notwendigen Menge. Hierdurch soll der Konkurrenzreaktion durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Feuchtigkeit soweit entgegen gewirkt werden, dass der Grenzwert von 2 mg/kg Chrom(VI) sicher eingehalten werden kann. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in **Tabelle 2** dargestellt.

3.1.1 Zemente ohne Reduktionsmittel

Bei den Zementen 1 bis 4, die kein Reduktionsmittel enthielten, stimmen die Ergebnisse aller Labore gut überein (Relative Standardabweichung RSD 8-10 %). Bei Zement 1 handelte es sich um einen Weißzement, der aufgrund seines Herstellungsverfahrens kein Chrom(VI) aufweist.

3.1.2 Zemente mit Reduktionsmittel

Bei den Zementen 5 und 6 handelte es sich um Zementsackware, die durch Zugabe von FeSO₄ x 7H₂O auf einen Chromatgehalt unter 2 mg/kg eingestellt sein sollte. Die Ergebnisse bei diesen Zementen stimmen nicht überein und weisen eine große Streuung auf (RSD 77 % für Zement 5

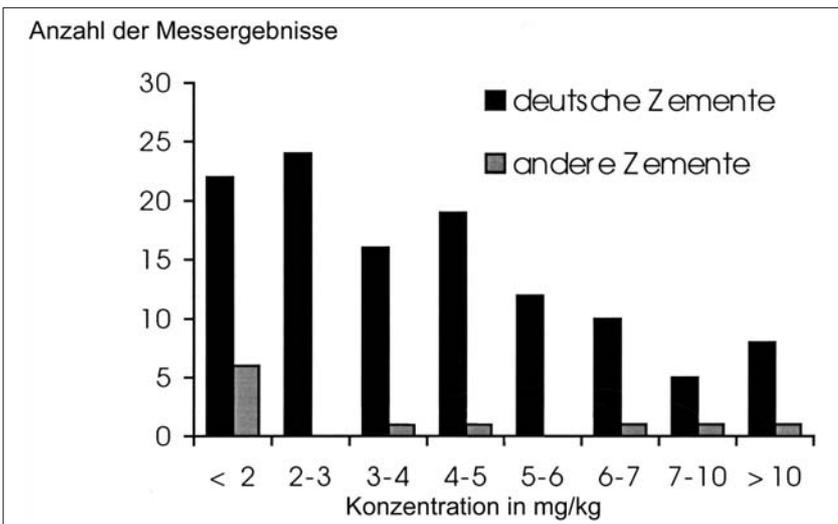


Bild 2 | Ergebnisse der Bestimmung von Chromat in Zementsackware.

Es wurden insgesamt 116 deutsche Zemente (24 Hersteller mit z. T. mehreren Werken) und elf ausländische Zemente (vier Hersteller) untersucht.

| Labor | Chromatkonzentration in mg/kg | | | | | |
|--------------------------------|-------------------------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| | Zement 1 | Zement 2 | Zement 3 | Zement 4 | Zement 5 | Zement 6 |
| 1 | < BG | 3,1 | 7,3 | 20,0 | 3,7 | 4,8 |
| 2 | < 0,2 | 2,6 | 6,5 | 20,3 | 1,3 | 4,0 |
| 3 | 0,0 | 2,8 | 7,3 | 19,7 | 1,0 | 3,1 |
| 4 | < BG | 2,6 | 6,7 | 18,3 | 4,0 | 4,3 |
| 5 | < 0,1 | 2,8 | 7,0 | 19,5 | 1,6 | 3,9 |
| 6 | < 0,1 | 2,9 | 7,2 | 18,9 | 1,4 | 2,8 |
| 7 | 0,0 | 2,9 | 6,9 | 18,5 | 1,1 | 2,0 |
| 8 | 0,0 | 2,7 | 7,3 | 19,3 | 0,15 | 3,6 |
| 9 | < 0,2 | 2,9 | 7,3 | 20,3 | 0,85 | 2,46 |
| 10 | 0,0 | 2,1 | 5,0 | 20,1 | 0,6 | 2,3 |
| Mittelwert | --- | 2,74 | 6,85 | 19,49 | 1,57 | 3,33 |
| Standardabweichung in % | --- | 9,5 | 9,8 | 3,5 | 77,0 | 26,7 |

BG: Bestimmungsgrenze

Tabelle 2 | Ergebnisse des Ringversuchs zur Bestimmung des wasserlöslichen Chromats in Zementsackware.

bzw. 27 % für Zement 6), wobei der Chromatgehalt bei einigen Laborresultaten die Grenze von 2 mg/kg deutlich überschreitet.

Als Ursache für diese Unterschiede wurden die unterschiedlichen Methoden zur Aufbereitung der Proben, die auch nach TRGS 613 erlaubt sind, herausgearbeitet. Hintergrund ist, dass die Analysenvorschrift im Anhang der TRGS 613 die Aufbereitung der Zementprobe nicht präzise beschreibt. Es wird gefordert: „10,0 g Zement oder zementhaltiges Produkt werden auf 0,01 g genau eingewogen, in einem 100-ml-Becherglas mit 40 ml Wasser versetzt und 15 ± 1 Minuten intensiv gerührt oder geschüttelt.“

Während die Labore 1, 2 und 4 die Wasser-/Zementmischungen geschüttelt haben, setzten die anderen Labore einen Magnetrührer zur Durchmischung der Proben ein.

3.2 Zweiter Ringversuch

In einem zweiten Ringversuch wurde gezielt auf die Fragestellung hingearbeitet, inwieweit die Art der Elution oder die Beschaffenheit des chromatreduzierten Zementes Ursache für die festgestellten unterschiedlichen Konzentrationsniveaus waren. Zur Vorbereitung des Ringversuchs wurde vereinbart, die analytischen Elutionsbedingungen für die beiden Methoden zu vereinheitlichen.

Die vier in diesen Ringversuch einbezogenen chromatreduzierten Zemente lassen sich wie folgt charakterisieren:

Zemente 5 und 6: Bei diesen, auch im ersten Ringversuch untersuchten Proben (s. o.), handelt es sich um mit Eisen(II)sulfat reduzierte Zementsackware. Bei der Herstellung dieses Zementtyps wird das Reduktionsmittel in grobkörniger Form kurz vor dem Absacken zugesetzt.

Zement 7: Bei der Herstellung dieses Zementtyps wurde das Reduktionsmittel Eisen(II)sulfat vor dem Mahlprozess zugesetzt, so dass das Reduktionsmittel feinkörnig und homogen verteilt im Zement vorliegt.

Zement 8: Bei der Herstellung dieses Zementtyps wird mit Zinn(II)sulfat ein alternatives Reduktionsmittel verwendet.

Von allen Teilnehmern wurden beide Durchmischungsvarianten angewandt. Die Ergebnisse

dieses Ringversuchs können **Tabelle 3** entnommen werden.

Die Auswertung des zweiten Ringversuchs zeigte folgende Ergebnisse:

- Bei den Zementen 5 und 6, denen das Reduktionsmittel Eisen(II) nach dem Mahlprozess zugegeben wurde, traten wieder die bereits beim ersten Ringversuch registrierten Konzentrationsunterschiede aus den beiden Elutionsverfahren auf. Zement 5 wies darüber hinaus die Besonderheit auf, dass er beim Aufschlännen der Suspension zur Klumpenbildung neigte. Die Vergleichbarkeit der Resultate wurde durch diesen Einfluss noch weiter verschlechtert und die Folge war eine hohe Streuung der Ergebnisse.

- Bei dem Zement 7, dem Eisen(II) bereits vor dem Mahlprozess zugesetzt wurde, und dem Zement 8, der als Reduktionsmittel Zinn(II) enthielt, ergaben sich bei Vergleich der Analysenwerte aus beiden Durchmischungsvarianten eine zufriedenstellende Übereinstimmung der Messwerte. Vergleicht man die Standardabweichungen der beiden Verfahren, ist festzustellen, dass diese beim „Schüttelverfahren“ niedriger als beim „Rührverfahren“ sind. Zusammenfassend ist festzustellen, dass mit einer Änderung der Zugabeform des Reduktionsmittels Eisensulfat (Vermahlung von Eisen(II)sulfat mit dem Zement) oder mit dem Austausch des Reduktionsmit-

Tabelle 3 | Ergebnisse des Ringversuchs zur Bestimmung des wasserlöslichen Chromats in Zementsackware in Abhängigkeit vom Aufbereitungsverfahren.

| Labor | Chromatkonzentration in mg/kg | | | | | | | |
|--------------------------------|-------------------------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | Zement 5 | | Zement 6 | | Zement 7 | | Zement 8 | |
| Aufbereitungsverfahren | I | II | I | II | I | II | I | II |
| 1 | 0,95 | 3,4 | 2,5 | 4,3 | 3,0 | 2,8 | 1,2 | 1,0 |
| 2 | 0,2 | 1,9 | 1,4 | 3,6 | 2,6 | 2,7 | 0,4 | 0,7 |
| 3 | 1,41 | 0,47 | 2,88 | 4,20 | 3,56 | 3,50 | 0,99 | 0,80 |
| 4 | 2,15 | 4,32 | 3,05 | 4,13 | 3,2 | 3,0 | 1,0 | 1,27 |
| 5 | 1,96 | 2,82 | 3,2 | 4,66 | 3,37 | 3,61 | 0,71 | 0,86 |
| 6 | 0,99 | 4,11 | 2,65 | 4,00 | 3,04 | 2,90 | 0,98 | 1,34 |
| 7 | 0,81 | --- | 1,17 | --- | 1,20 | --- | 0,40 | --- |
| 8 | 0,3 | 2,1 | 3,2 | 4,5 | 3,1 | 3,1 | 0,5 | 0,6 |
| Mittelwert | 1,10 | 2,73 | 2,51 | 4,2 | 2,88 | 3,08 | 0,77 | 0,94 |
| Standardabweichung in % | 60,0 | 46,1 | 29,5 | 7,6 | 24,0 | 10,4 | 37,7 | 27,7 |

I: 15 min Rühren bei 300 U/min

II: 15 min bei 250 U/min auf einer Schüttelmaschine

tels (Einsatz von Zinn(II)sulfat) die Art der Elution keine signifikante Auswirkung mehr auf die Messwerte hat.

Die deutlich voneinander abweichenden Ergebnisse für die Zemente 5 und 6, die das Eisensulfat in grobkörniger Form enthalten, können auf die unzureichende „lokale Präsenz“ des für die Reduzierung von Chrom(VI) erforderlichen Reduktionsmittels im Zement zurückgeführt werden. Bedingt durch die stark alkalische Zement-Wasser-Suspension bildet sich eine nicht reaktive passive Grenzschicht auf den Eisensulfatkristallen. Es wird angenommen, dass sich das grobkörnige Eisen(II)sulfat beim Schüttelverfahren in nur unzureichendem Maße löst. Im Gegensatz dazu werden die Körner beim Rührverfahren durch den Rührkern kontinuierlich zerrieben und es steht somit stets frisches „Reduktionspotenzial“ zur Verfügung, was als Konsequenz zu den niedrigeren analytisch ermittelten Chromatgehalten führt.

In diesem Sinne wurde auch der Frage nachgegangen, ob sich durch die Zugabe von Normsand zu den Zementtypen 5 bis 8 beim Mischvorgang niedrigere Chromatkonzentrationen einstellen würden. Der Normsand sollte auch beim Schüttelverfahren dazu führen, dass die Eisen(II)sulfatkristalle während der Durchmischung mechanisch belastet werden. Die Untersuchungen zeigten, dass nur ein geringer Einfluss mit Trend zu etwas niedrigeren Werten zu verzeichnen war.

Die in ausgehärteten Mörtelproben zu beobachtende punktuelle Braunfärbung unterstützt die Annahme, dass beim Anmischen nicht alle Eisensulfatkörner gelöst werden können.

3.3 Auswirkungen der Ergebnisse auf den Arbeitsschutz

Die im Jahr 2000 durch die Bau-Berufsgenossenschaft und die Arbeitsschutzbehörden aus Hessen und Sachsen wiederholt durchgeführten Marktkontrollen auf Baustellen und in Baumärkten hatten gezeigt, dass der Grenzwert für Chromat von 2 mg/kg bei Sackzementen nach wie vor häufig nicht eingehalten wurde. Diese unzureichende Umsetzung des Substitutionsgebotes wirkte sich auch auf die Erkrankungszahlen aus. Im Gegensatz zu Skandinavien wurde in Deutschland kein Rückgang der Erkrankungszahlen festgestellt (Bild 1).

Aus den Ringversuchen lassen sich folgende Erkenntnisse ableiten:

- Die mehrfache Überdosierung von grobkörnigem Eisen(II)sulfat zur Reduktion des im Zement enthaltenen Chromates ist nicht zielführend. Für Zemente nach diesem Herstellungsverfahren liefert das Analysenverfahren der TRGS 613 mit den alternativ einsetzbaren Durchmischungsverfahren keine reproduzierbaren Messergebnisse. Eine sichere Ein-

haltung der maximal zulässigen Konzentration von 2 mg/kg ist zudem nicht gegeben.

- Liegt das Reduktionsmittel Eisen(II)sulfat in feiner Verteilung im Zement vor, wird unabhängig vom Elutionsschritt des Analysenverfahrens eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse erzielt. Bei entsprechender Dosierung des Reduktionsmittels sollte eine sichere Einhaltung des 2-mg/kg-Wertes möglich sein.

- Der Austausch des Reduktionsmittels Eisen(II)sulfat durch Zinn(II)sulfat führt ebenfalls unabhängig vom Elutionsschritt des Analysenverfahrens zu reproduzierbaren Messwerten und stellt somit eine überdenkenswerte Alternative dar.

Im Frühjahr 2001 hat der Unterausschuss IV des Ausschusses für Gefahrstoffe (UA IV im AGS) beschlossen, dass Beschaffenheitsanforderungen an chromatarme Zemente in die TRGS 613 aufgenommen werden. Die Zementindustrie hat daraufhin zugesagt, ihr Herstellungsverfahren entsprechend dem UA-IV-Beschluss bis Juli 2001 umzustellen, so dass keine Streitfälle mehr auftreten können, die durch unterschiedliche analytische Methoden ausgelöst sind.

Nach derzeitigem Stand der Erkenntnisse wirken bei der Herstellung von Mörteln mechanische Scherkräfte, die die passivierende Grenzschicht der Eisen(II)sulfatkörner aufbrechen. Unter dieser Annahme scheint das Rührverfahren die Situation beim Anmischen von Mörteln besser wiederzugeben. Die Schüttelmethode eignet sich aber besonders im Sinne einer Worst-case-Betrachtung.

Derzeit werden Ringversuche zur Bestimmung der Chrom(VI)-Konzentration in Mörtelmischungen durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen ist, die Analysenmethode den realen Verhältnissen weiter anzunähern und die wirkliche Belastung der Beschäftigten im Baugewerbe wiederzugeben.

Literatur

- [1] Pisters, H.: Chrom im Zement und Chromatekzem. Zement-Kalk-Gips 10 (1966), S. 467–472.
- [2] Kersting, K.; Adelman M., Breuer, D.: Bestimmung des Chrom(VI)-Gehaltes in Zementen. Staub – Reinhalt. Luft 54 (1994), S. 409–413.
- [3] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Ersatzstoffe, Ersatzverfahren und Verwendungsbeschränkungen für chromathaltige Zemente und chromathaltige zementhaltige Zubereitungen (TRGS 613). B ArbBl. (1993) Nr. 4, S. 63–64, zuletzt geändert B ArbBl. (2000) Nr. 7–8, S. 37.
- [4] Kersting, K.; Adelman M., Breuer, D.: Bestimmung des Chrom(VI)-Gehaltes in Zementen und zementhaltigen Zubereitungen – Teil 2: Weiterentwicklung des Meßverfahrens nach TRGS 613 und Schnelltestverfahren. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 59 (1999) Nr. 6, S. 247–250.