

## Rühren oder Schütteln – die richtige Aufarbeitung besonderer Cocktails

K. KERSTING, D. BREUER, J. WEHDE

Arbeitsgemeinschaft der Bau-Berufsgenossenschaften, Hungener Straße 6, 60389 Frankfurt/Main;  
Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit, Alte Heerstraße 111, 53757 St. Augustin;  
Regierungspräsidium Kassel, Fachzentrum für stoffliche und andere Arbeitsplatzfaktoren, Ludwig-  
Mond-Straße 33b, 34121 Kassel

Jährlich wird bei mehr als 400 Beschäftigten Zement bzw. Chromat als Verursacher einer berufsbedingten Hauterkrankung – die sogenannte Maurerkrätze - anerkannt (Abbildung 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.

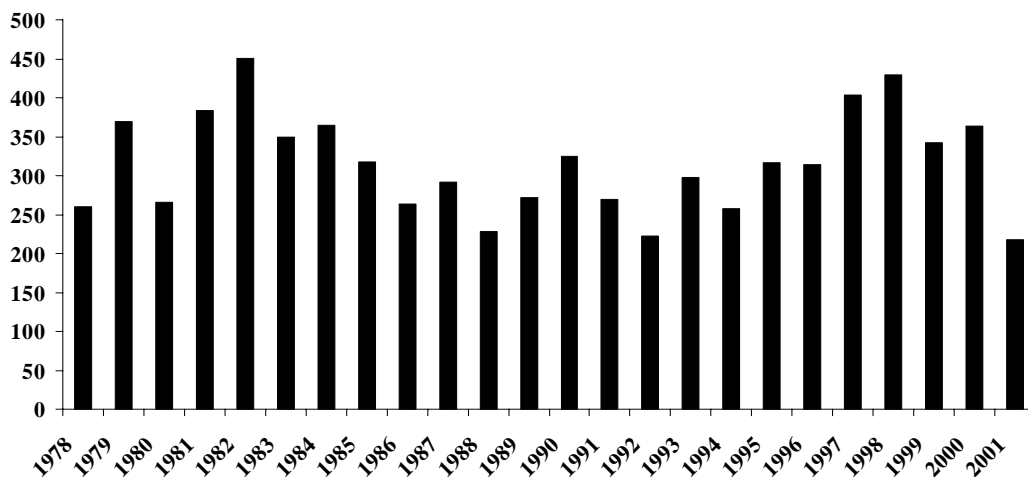


Abbildung 1: Zementverursachte Hauterkrankungen bei den Bau-Berufsgenossenschaften in Deutschland

Chromat entsteht beim oxidativen Brennen des Zementklinkers aus den darin in Spuren enthaltenen Chromsalzen. Wird dem Zement Wasser zugesetzt, löst sich das Chromat in der stark alkalischen Lösung und kann so die Haut der Verarbeiter durchdringen. Frühere Untersuchungen zeigten 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. Als erfolgreich hat sich die Zugabe von Reduktionsmitteln - Eisen(II)sulfat oder auch Zinn(II)sulfat - zum Zement erwiesen. Die dabei entstehenden Chrom(III)verbindungen sind in alkalischer Lösung unlöslich und

vermögen die Haut nicht zu durchdringen. 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 (ppm) bezogen auf den Zementanteil des Produktes beträgt.

Im Rahmen der Branchenvereinbarung Zement haben sich in Deutschland alle beteiligten Verbände und Institutionen verpflichtet, gemeinsam die Reduzierung der Chromatgehalte und damit eine Senkung der Erkrankungszahlen herbeizuführen. Ein wichtiger Bestandteil der Vereinbarung ist, dass alle als Sackware vertriebenen Zemente chromatarm eingestellt werden. Dies sollte in Deutschland 2000 flächendeckend erfolgen.

Bei Vergleichuntersuchungen wurden zum Teil deutliche Unterschiede bei den Ergebnissen der Chromatbestimmung in chromatarmen Sackzementen zwischen verschiedenen Laboren ermittelt.

### **Chromatbestimmung handelsüblicher Zemente**

In einem Ringversuch 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 und um zwei Zemente, die als Sackware im Baustoffhandel gekauft worden waren und die Reduktionsmittel – in beiden Fällen  $\text{FeSO}_4$  - enthielten. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Ringversuch zur Bestimmung des wasserlöslichen Chromats [ppm] in der Zementsackware.

Labor	Zement 1	Zement 2	Zement 3	Zement 4	Zement 5	Zement 6
L 1	< BG	3,1	7,3	20,0	3,7	4,8
L 2	< 0,2	2,6	6,5	20,3	1,3	4,0
L 3	0,0	2,8	7,3	19,7	1,0	3,1
L 4	< BG	2,6	6,7	18,3	4,0	4,3
L 5	< 0,1	2,8	7,0	19,5	1,6	3,9
L 6	< 0,1	2,9	7,2	18,9	1,4	2,8
L 7	0,0	2,9	6,9	18,5	1,1	2,0
L 8	0,0	2,7	7,3	19,3	0,15	3,6
L 9	<0,2	2,9	7,3	20,3	0,85	2,46
L 10	0,0	2,1	5,0	20,1	0,6	2,3
MW		2,74	6,85	19,49	1,57	3,33
SD		0,26	0,67	0,69	1,21	0,89

Bei den Zementen 1 – 4, die kein Reduktionsmittel enthalten, stimmen die Ergebnisse aller Labore gut überein. Bei dem Zement 1 handelt es sich um einen Weißzement, der aufgrund seines Herstellungsverfahrens kein Chrom(VI) aufweist.

Bei den Zementen 5 und 6 handelt es sich um Zementsackware. Im Gegensatz zum Zement 1 sollten diese Zemente durch Zugabe von  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  auf einen Chromatgehalt unter 2 ppm

eingestellt worden sein. Die Zugabemenge des Eisen(II)sulfats beträgt nach Angaben der Zementindustrie ein vielfaches der stöchiometrisch notwendigen Menge. Die Ergebnisse bei diesen Zementen stimmen nicht überein, wobei der Chromatgehalt bei einigen Laboren die Grenze von 2ppm deutlich überschreitet. Als Ursache für diese Unterschiede wurden unterschiedlichen Aufbereitungsmethoden der Proben, die auch nach TRGS 613 erlaubt sind, herausgearbeitet. Hintergrund ist, dass die Analysenvorschrift im Anhang der TRGS 611 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 zum Lösen der Proben ein.

### **Einfluss des Aufbereitungsverfahrens**

Bei einem weiteren Ringversuch erfolgte das Lösen der Proben bei allen Laboren sowohl durch Schütteln als auch durch Rühren (Tabelle 2). Es wurden neben den bereits untersuchten Zementen 5 und 6 zwei weitere mit Reduktionsmittel versetzte Zemente untersucht /4/.

Tabelle 2: Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Chromat [ppm] in Zementsackware in Abhängigkeit vom Aufbereitungsverfahren

Labor	Zement 5		Zement 6		Zement 7		Zement 8	
	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
<b>MW</b>	<b>1,10</b>	<b>2,73</b>	<b>2,51</b>	<b>4,2</b>	<b>2,88</b>	<b>3,08</b>	<b>0,77</b>	<b>0,94</b>
<b>SD</b>	<b>0,66</b>	<b>1,26</b>	<b>0,74</b>	<b>0,32</b>	<b>0,69</b>	<b>0,32</b>	<b>0,29</b>	<b>0,26</b>

I: 15 min Rühren bei 300 U/min, II: 15 min bei 250 R/min auf einer Schüttelmaschine

Die Ergebnisse der Zemente 5 und 6 bestätigen den Einfluss des Aufbereitungsverfahrens. Bei Zement 5 war eine besondere Schwierigkeit, dass dieser Zement zur Klumpenbildung beim Aufschlännen der Suspension neigt, was eine hohe Streuung der Ergebnisse zur Folge hatte.

Das Eisen(II)sulfat wird dem Zement in einer grobkörnigen Form kurz vor dem Absacken zugesetzt, um Verluste, die bei der Lagerung durch die Oxidation mit Luftsauerstoff entstehen können, zu minimieren. Dieses grobkörnige Eisen(II)sulfat löst sich allerdings schlecht. Bei der

Aufbereitung mit Magnetrührer werden die Eisen(II)sulfatkörner 'zermahlen', was zu niedrigeren Chromatgehalten führt.

### **Änderung der Zugabeform bzw. des Reduktionsmittels**

Bei den Zementen 7 und 8 zeigt das Aufbereitungsverfahren nur einen geringen Einfluss. Beim Zement 7 wird das Reduktionsmittel Eisen(II)sulfat vor der Zementmühle zugegeben und anschließend mit vermahlen. Auch bei diesem Zement wird der Grenzwert von 2 ppm nicht eingehalten, das Aufbereitungsverfahren zeigt aber keinen Einfluss auf den Chromatgehalt. Das Vermahlen des Reduktionsmittels mit dem Zement wird seit langem in den skandinavischen Ländern erfolgreich praktiziert.

Beim Zement 8 wird als Reduktionsmittel ein modifiziertes Zinn(II)sulfat verwendet. Zinn(II) vermag Chrom(VI) zu reduzieren und bildet in alkalischer Lösung Hydroxykomplexe. Bei der Verwendung von Zinn(II) als Reduktionsmittel zeigt sich keine Abhängigkeit vom Aufbereitungsverfahren.

### **Vergleich der Aufbereitungsverfahren mit verarbeitungsfertigen Produkten**

Da die unterschiedlichen Aufbereitungsverfahren unterschiedliche Chromatgehalte ergeben, ist in einem weiteren Ringversuch das Aufbereitungsverfahren ermittelt worden, das die Chromatgehalte in realen zementhaltigen Mischungen widerspiegelt. Dazu wurden die Chromatgehalte jeweils nach der Aufbereitung durch Schütteln bzw. Rühren bestimmt. Zudem wurde mit den Zementen Mörtel hergestellt und in diesen ebenfalls der Chromatgehalt ermittelt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 2 dargestellt.

Die mit chromatreduzierten Zementen (Zem 9, 11-15) hergestellten Mörtel weisen im Ringversuch keinen bzw. nur einen sehr geringen Chromatgehalt auf. Werden die Zemente untersucht, zeigt das Aufbereiten durch Rühren ebenfalls keinen bzw. nur einen sehr geringen Chromatgehalt. Beim Aufbereiten durch Schütteln werden deutlich höhere Chromatgehalte bestimmt, wobei der Grenzwert von 2 ppm teilweise überschritten wird.

Während beim Schütteln das grobkörnige Reduktionsmittel nicht ausreichend gelöst werden kann, gelingt dies sowohl beim Rühren als auch bei verarbeitungsfertigen Produkten. Nach dem Zermahlen der Körnchen kann das Reduktionsmittel das Chromat in den Mischungen reduzieren.

Das Aufbereiten durch Rühren spiegelt somit die Chromatgehalte in realen Mischungen wieder und ist bei der Überarbeitung der TRGS 613 als Aufbereitungsmethode festgelegt worden /3/.

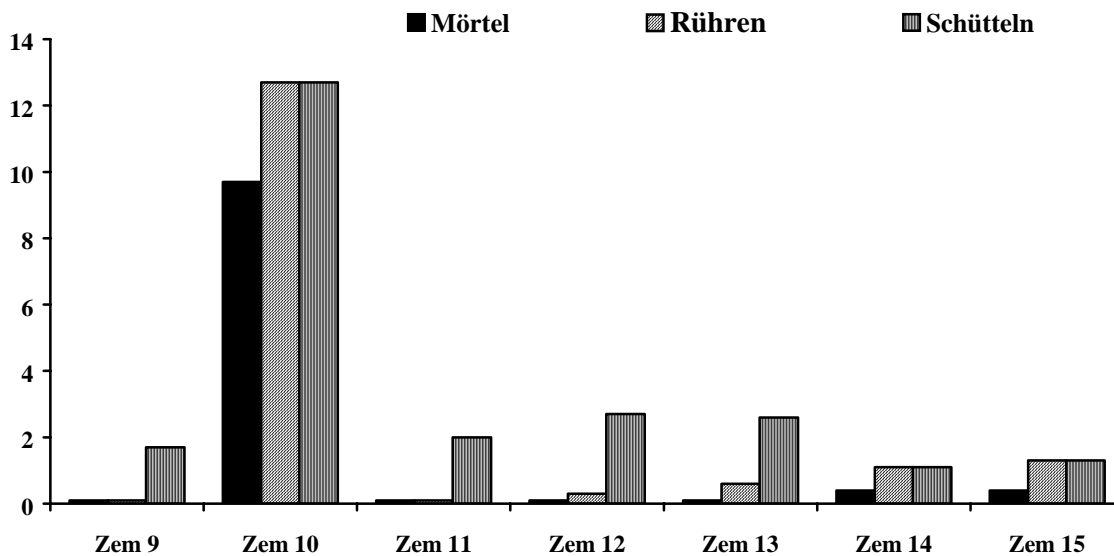


Abbildung2: Vergleich der Chromatgehalte der Zemente in Abhängigkeit vom Aufbereitungsverfahren mit dem Chromatgehalt im Mörtel

### Literatur

- /1/ Pisters, H.: Chrom im Zement und Chromatekzem, Zement-Kalk-Gips 10 (1966), S. 467-472.
- /2/ Kersting, K.; Adelman M. und Breuer, D.: Bestimmung des Chrom(VI)-Gehaltes in Zementen, Staub - Reinhalt. Luft 54 (1994), S. 409-413.
- /3/ Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) 613 'Ersatzstoffe, Ersatzverfahren und Verwendungsbeschränkungen für chromathaltige Zemente und chromathaltige zementhaltige Zubereitungen' BArbBl. 1993 (4) 63-64, zuletzt geändert BArbBl. 10/2002, S. 64.
- /4/ Kersting, K.; Wehde, J.; Leimbrock, W.; Breuer, D.: Bestimmung des Chrom(IV)-Gehaltes in Zementen, Teil 3: Bestimmung des Chromatgehaltes in der Zementsackware, Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 62 (2002) S. 303-306