

**ARGUMENTE FÜR EINE
VERPFLICHTENDE REDUKTION DES
CHROMATGEHALTES IN ZEMENTEN**



ARGUMENTE FÜR EINE VERPFLICHTENDE REDUKTION DES CHROMATGEHALTES IN ZEMENTEN

Karin KRATZ

UBA- BE-054

Wien, Jänner 1996

Bundesministerium für Umwelt



Autorin:

Dr. Karin Kratz

Impressum:

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt, 1090 Wien, Spittelauer Lände 5

© Umweltbundesamt, Wien, Jänner 1996

Alle Rechte vorbehalten
ISBN 3-85457-291-3

Zielsetzung

Chromhaltiger Zement enthält Chrom(VI)-Verbindungen, die durch das Vermischen des Zementes mit Wasser oft Ursache von ekzematischen Hauterkrankungen sind. Zementekzeme gehören zu den häufigsten Berufskrankheiten in der Bauwirtschaft („Maurerkrätze“).

Durch Zugabe von Eisen(II)-sulfat zum Zement können chromarmer Zement und chromarme zementhaltige Zubereitungen hergestellt werden.

Diese Methode ist in den skandinavischen Ländern gesetzlich vorgeschrieben.

Es wären daher Regelungen wünschenswert, die den Einsatz stark chromhaltiger Zemente und Zementprodukte (z.B. zementhaltiger Fliesenkleber und Trockenmörtel) auch in Österreich verhindern, um das Auftreten o.a. Erkrankungen weitgehend zu vermeiden.



INHALT

	Seite
I. Das Produkt Zement	1
Herstellung	
Verarbeitung	
Ursprung des Chromats	
II. Zementekzeme	3
Irritative Zementekzeme	
Allergische Zementekzeme	
III. Über die Möglichkeit, das Auftreten von allergischen Zementekzemen zu verhindern: Eisen (II)-sulfat	4
Chromhaltiger Zement	
Chromatarmer Zement	
IV. Diskussion der möglichen Gegenargumente	5
Technische Probleme	5
Qualitative Beeinträchtigung	6
Gesundheitsschädliche Wirkung	6
Zweifel an der Sinnhaftigkeit	7
Handelshemmnis.....	8
V. Hintergründe	10
Wirtschaftliche Aspekte	
Positive Erfahrungen mit Eisen(II)-sulfat	
Berufskrankheit Zementekzem	
Analyseverfahren	
Merkmale der Zementindustrie	
Literatur	12
Anhang	14



I. Das Produkt Zement

Zement ist ein Bindemittel im Bauwesen, das bei Zugabe von Wasser selbständig erhärtet und im Wesentlichen aus Verbindungen von Calciumoxid (CaO) mit Siliciumdioxid (SiO₂), Aluminiumoxid (Al₂O₃) und Eisenoxid (Fe₂O₃) besteht.

Das Rohmaterial (meist Kalkstein, Ton und Kalkmergel) wird zu Rohmehl zerkleinert, das bei sehr hohen Temperaturen (ca. 1450°C) zu Portlandzementklinker gebrannt wird.

Nach dem Brennen im Drehrohrofen wird der Klinker schnell abgekühlt und dann vermahlen. Dabei werden dem Zement noch Zusätze zugemahlen, die (zusammen mit der Mahlfineinheit) den verschiedenen Zementsorten ihre typischen Eigenschaften verleihen. Bei Portlandzement, dem mit einem Anteil von 70% am häufigsten hergestellten Zement, dürfen Hüttensand (granulierte Hochofenschlacke), Flugasche, Kalkstein und Calciumsulfat (Gips oder Anhydrit als Erstarrungsregler) zugemahlen werden, sowie weitere anorganische mineralische Stoffe als Füller. Neben den Hauptbestandteilen Calcium, Silicium, Aluminium und Eisen enthält der Zement eine Reihe von weiteren Elementen wie Blei, Zink, Nickel, Chrom und Kobalt im Spurenbereich.

Durch die Beifügung von Wasser zum Zement ("Zementleim") wird das Wasser gebunden (Hydratation) und der Zement verfestigt sich. Unter Verfestigung versteht man das Erstarren zu "Zementstein" und anschließendes Erhärten. Bei der Hydratation und Verfestigung von Zement laufen unter Wärmeentwicklung verschiedenartige Prozesse neben- und nacheinander ab.

Portlandzement besteht aus Portlandzementklinker und weniger als 20% Zumahlstoffen.

PZ.....enthält weniger als 5% Füll- oder Zumahlstoffe

PZ(H)/(F)/(K) enthält 5% bis 20% Hüttensand/Flugasche/Kalkstein

EPZ....Eisenportlandzement enthält 21% bis 35% Hüttensand

HOZ....Hochofenzement enthält 36% bis 80% Hüttensand

FAZ....Flugaschezement enthält 21% bis 35% Flugasche

In Österreich werden die Bezeichnungen und die Bestandteile von Zementen durch die ÖNORM B 3310 geregelt.

Die österreichische Zementindustrie verwertet als Zuschlagstoffe eine Reihe von Abfallstoffen, die dem Zementklinker zugemahlen werden und die man sonst auf gesicherten Deponien lagern müßte: 600 000 Tonnen Hüttensand (granulierte Hochofenschlacke) aus der Roheisenerzeugung in Linz und Donawitz, 150 000 Tonnen Flugasche aus den Staubfiltern der kalorischen Kraftwerke, 60 000 Tonnen Gips aus der Rauchgaswäsche der Entschwefelungsanlagen kalorischer Kraftwerke.

Diese beigefügten Stoffe werden manchmal für den hohen Gehalt an löslichen Chrom(VI)-Verbindungen im Zement verantwortlich gemacht. In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, daß Portlandzement, der am wenigsten Zuschlagstoffe enthält, den höchsten Chromat(VI)gehalt hat.

Als eigentlicher Ursprung des Chromats gilt das Rohmaterial (Ton, Sand, Mergel), worin Chrom in der wasserunlöslichen dreiwertigen Form enthalten ist. Durch das meist angewandte oxidierende Brennen bei sehr hohen Temperaturen (Trockenverfahren) wird dreiwertiges zu sechswertigem Chrom oxidiert.

II. Zementekzeme

Irritative (reizende) Zementekzeme werden durch die Alkalität des Zements, durch eine Austrocknung der Haut und durch den dauernden mechanischen Angriff des Sandes auf die Haut hervorgerufen. Diese Ekzeme sind also unabhängig vom Chromatgehalt und können durch dessen Reduzierung nicht beeinflusst werden.

Weitaus häufiger sind jedoch allergische Zementekzeme bei Bauarbeitern, die täglichen Kontakt mit feuchtem Zement oder Zementprodukten haben (besonders Estrich- und Fliesenleger), bedingt durch das Vorhandensein von löslichen Chromaten im Zement.

Sehr oft ist ein irritatives allerdings die Vorstufe zu einem allergischen Ekzem, da die bereits angegriffene Haut für Chemikalien durchlässiger ist.

Dadurch gelangen Chrom(VI)-Ionen durch die Haut. Im Körper wird das Chrom(VI)- zum Chrom(III)-Ion reduziert und bildet durch die Bindung an (bisher unbekannt) Proteine und die Langerhans'schen Zellen der Epidermis (=Oberhaut) das die Sensibilisierung auslösende Antigen. Es wäre also richtiger, von einem "allergischen Chromatekzem" zu sprechen, da zusätzlich zu Zement und Zementprodukten auch andere chromathaltige Stoffe (Schneidöle in der Metallindustrie, Reinigungs- und Bleichmittel) diese Allergie hervorrufen könnten.

Ein allergisches Zementekzem ist chronisch und ist charakterisiert durch ein andauerndes oder wiederkehrendes Handekzem. Als Nachweis dient ein positiver "patch-test" (Läppchenprobe) mit Kaliumdichromat.

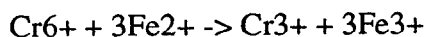
Das Ausmaß einer Sensibilisierung ist abhängig von der Menge und der Dauer der Exposition, also von der Konzentration des löslichen Chromats im Zement und der Dauer des Umgangs mit Zement.

III. Über eine Möglichkeit, das Auftreten von allergischen Zementekzemen zu verhindern: Eisen(II)-sulfat

Chromhaltiger Zement enthält bis 100 ppm Chrom, wobei allerdings nur die wasserlöslichen Chrom(VI)-Verbindungen (Chromate) zu allergischen Zementekzemen führen. Der Gehalt an löslichen Chromaten hängt mit dem Gesamtchromgehalt des Rohmehls zusammen und ist daher regional verschieden hoch. Aber auch bei einunddemselben Zementwerk sind Schwankungen üblich. Zahlenangaben über Chrom(VI)-Gehalte in österreichischen Zementen sind bisher nicht publiziert worden.

Fügt man dem Zement Eisen(II)-sulfat hinzu, wird Chromat (sechswertiges Chrom) zu Chrom(III)-Verbindungen reduziert (dreiwertiges Chrom), wobei Eisen(II) zu Eisen(III) oxidiert wird.

Vereinfacht dargestellt liegt folgende chemische Reaktion vor:



Dreiwertiges Chrom kann (im Gegensatz zu sechswertigem Chrom) die Hornschicht der Haut nicht durchdringen. Durch das Zusetzen dieser Eisenverbindung kann also chromatarmer Zement (weniger als 2 ppm lösliches Chrom(VI)) hergestellt werden.

Der genaue Prozentsatz an sechswertigem Chrom im Zement, unter dem Chromatekzeme nicht entstehen können, ist nicht genau bekannt; zahlreiche Erfahrungswerte haben aber gezeigt, daß eine obere Grenze von 2 mg/kg (2 ppm) lösliches Chromat in trockenem Zement technisch und praktisch durchführbar ist, und dazu geeignet, das Auftreten von Neuerkrankungen signifikant zu senken.

Damit die oben beschriebene Reduktion stattfinden kann, müssen Zement und Eisensulfat in wässriger Lösung vorliegen. In der Praxis wird daher das Eisensulfat dem Zement beim Mahlen zugesetzt; beim späteren Anrühren des Zementes mit Wasser erfolgt dann die Reduktion. Grundsätzlich sind etwa 0,1 bis 0,5% Eisen(II)-sulfat dem Zement zuzusetzen.

IV. Diskussion der möglichen Gegenargumente

1) "Technische Probleme bei der Verwendung von Eisen(II)-sulfat."

-: Die Lagerstabilität des mit Eisen(II)-sulfat versetzten bereits verpackten Zementes (Sackware) ist problematisch, da der Zusatz mit der Zeit seine Wirksamkeit verliert. Daher müssen bei einer sachgerechten Lagerung die vorgegebenen Lagerfristen (Ablaufdatum) unbedingt eingehalten werden. Unter optimalen Bedingungen (ausreichende Menge an Eisen(II)-sulfatzusatz, qualitativ hochwertiges Verpackungsmaterial und gute Lagerbedingungen) kann verpackter Zement ca. 6 Monate gelagert werden. Nach Ablauf dieser Lagerfrist läßt der chromatreduzierende Effekt des Zusatzes nach.

+: Eine längerfristige Lagerung ist aber lediglich bei der Sackware für Kleinbaustellen (etwa 15%) überhaupt nötig, da der Zementumsatz bei Großverbrauchern innerhalb weniger Wochen erfolgt.

Bei längerer oder feuchter Lagerung läßt aber auch die Qualität des Zementes nach, was sich durch Brockenbildung und Abbinden am Rand des Sackes bemerkbar macht.

-: Es können unerwünschte Eigenschaftsveränderungen des Zementes auftreten, wie z.B. eine verlängerte Dauer des Erhärtens oder eine Erhöhung des totalen Sulfatgehaltes, die eventuell nicht der ÖNORM 3310 entsprechen.

+: Grundsätzlich sind diese technischen Probleme lösbar. Beispielsweise kann eine verzögerte Erhärtung verhindert werden, indem man die Menge an beigefügtem Calciumsulfat (Gips) reduziert.

-: Im Wasser gelöstes Eisen(II)-sulfat ist extrem sauer und eine mögliche Neutralisation von Flugasche-haltigem Zement (der rascher an Alkalität verliert: „puzzolanische Reaktion“) ist nicht auszuschließen.

+ : Der pH-Wert von Eisen(II)-sulfatlösungen beträgt etwa 3,5. Bei einer Zumahlung von 0,5% Eisen(II)-sulfat zu reinem Portlandzement ist eine Änderung des pH-Wertes (meist größer als 12) und erst recht eine Neutralisierung kaum zu erwarten..

Die Herstellung und die Verwendung chromatarmen Zementes ist realisierbar und er ist in Dänemark, Schweden, Finnland, Norwegen und Island teilweise schon seit 14 Jahren auf dem Markt. Es ist anzunehmen, daß es auch dort anfangs Schwierigkeiten gab, die mit der Zeit im Einzelnen gelöst wurden.

2) "Qualitative Beeinträchtigung des Zementes."

- : Gebäude, die mit solcherart versetztem Zement gebaut werden, sind von schlechter Qualität.

+ : Der Vorwurf ist unrichtig. Es existiert ein Forschungsbericht des Instituts für Bauforschung in Aachen, mit dem Ergebnis, daß nichts gegen den Zusatz von Eisensulfat spricht.

Allerdings kann es bei einigen Anwendungen zu gewissen Problemen kommen (wie beispielsweise zu braunen Flecken an der Oberfläche).

3) "Fe(II)-sulfat kann gesundheitsschädliche Wirkungen haben."

- : Eine mögliche Schädigung des Lungengewebes durch Eisen(II)-sulfatstaub wird vermutet.

+ : Eine krebserzeugende oder gewebeverändernde Wirkung ist nicht anzunehmen, da Eisen(II)-sulfat wegen seiner guten Wasserlöslichkeit nicht bis in die Lunge gelangen kann. Andererseits wirken Chrom(VI)-Verbindungen krebserzeugend beim Einatmen (Staub).

- : In der österreichischen Giftliste ist Eisen(II)-sulfat als mindergiftig mit dem Gefahrenhinweis R 22 (Gesundheitsschädlich beim Verschlucken) eingestuft. Für Zubereitungen heißt das, daß

sie ab einem Gehalt von 25% Fe(II)-sulfat als ebenfalls gesundheitsschädlich beim Verschlucken zu behandeln sind.

+: Abgesehen davon, daß der Zement jedenfalls unter 25% Eisen(II)-sulfat enthalten soll, wird dieses in entsprechender Dosierung seit Jahren als Eisenpräparat bei Eisenmangel vor allem während des Wachstums und in der Schwangerschaft verabreicht.

Aufgrund des Zusatzes zum Zement ist daher nicht von einer Erhöhung des Gesundheitsrisikos durch Zementstaub auszugehen.

4) "Zweifel an der Sinnhaftigkeit."

-: Auf Baustellen, wo ja ein Großteil des Zementes verarbeitet wird, kommen die Arbeiter nicht mit feuchtem Zement in Berührung, da die Verarbeitung maschinell erfolgt. Daher ist nur die Säckware von dieser Problematik betroffen und man könnte die Beifügung des Zusatzes auf diese beschränken.

+: Ob eine Zugabe von Eisensulfat, die nicht während des Mahlens der Zementklinker, sondern zu einem späteren Zeitpunkt (beispielsweise vor dem Abfüllen in die Säcke) erfolgt, technisch möglich ist und die erwünschte Wirkung auch erzielen kann, ist noch nicht hinreichend erforscht.

Es wird seitens der Industrie erwogen, eine dahingehende Studie in Auftrag zu geben.

+: Auch auf Baustellen muß händisch gearbeitet werden: Beim Mauern, Verputzen, Estrichlegen oder bei Ausbesserungsarbeiten ist Handkontakt schwer vermeidbar.

-: Die Verwendung von Handschuhen erfüllt den selben Zweck

+: Sowohl die einschlägige Literatur, als auch die Praxis der damit befassten Versicherungen und Arbeitsinspektoren zeigen, daß der alleinige Schutz durch Handschuhe nicht vor einer

Erkrankung schützt. Das liegt möglicherweise daran, daß es keine Handschuhe zu geben scheint, die den qualitativen Anforderungen entsprechen.

Meistens werden, wenn überhaupt, Lederhandschuhe verwendet, die durchlässig sind (oder durch den Gebrauch durchlässig werden) oder bei denen Zement an der Öffnung in den Handschuh gelangen kann, was möglicherweise, zusammen mit Schweißbildung unter den Handschuhen, die unerwünschte Wirkung noch verstärken könnte.

Gummihandschuhe können Allergien gegen darin enthaltene Chemikalien hervorrufen und werden bekanntlich von vielen Personen nicht gerne getragen.

Prinzipiell soll in der momentanen Situation nicht vom Gebrauch von Handschuhen abgeraten werden. Solange der in Österreich verwendete Zement stark chromathaltig ist, gibt es keinen besseren Schutz vor Chromat-Allergien.

+: Gemäß § 43 Abs.2 des ArbeitnehmerInnenschutzgesetzes, BGBl. Nr. 450/1994, müssen in bezug auf gefährliche Arbeitsstoffe die Arbeitsverfahren und Arbeitsvorgänge, soweit dies technisch möglich ist, so gestaltet werden, daß die Arbeitnehmer nicht mit den gefährlichen Arbeitsstoffen in Kontakt kommen können. Nur wenn durch technische Maßnahmen kein ausreichender Schutz erreicht werden kann, müssen persönliche Schutzausrüstungen verwendet werden.

5) "Die Herstellung von chromatarmen Zementen in Österreich kann ein Handelshemmnis darstellen."

-: Österreichs Zementindustrie hat in den vergangenen Jahren durch Billigimporte aus den Reformländern etliche Marktanteile an den jährlich rund 5 Millionen Tonnen österreichischen Zementverbrauchs verloren. Zusätzliche Auflagen würden die wirtschaftliche Situation und die Absatzmöglichkeiten der österreichischen Zementwerke noch erschweren.

+: Das ist möglicherweise zur Zeit der Fall, aber die Situation ändert sich langsam und es wäre durchaus ein gewisser Markt für chromatarmen Zement und Zementprodukte vorhanden:

In Deutschland gibt es beispielsweise die Technische Regel für Gefahrstoffe 613 (TRGS 613), die ausdrücklich empfiehlt, chromathaltige Zemente und Zubereitungen durch chromatarmer Zemente und Zubereitungen zu ersetzen. (Ausnahmen sind für die Verwendung in geschlossenen Anlagen oder ausschließlich in trockener Form vorgesehen.) Allerdings wird in Deutschland kein chromatarmer Zement hergestellt und die Bauwirtschaft kann daher die Empfehlung nicht befolgen, da es keinen chromatarmer Zement auf dem deutschen Markt gibt. Im Jahre 1993 wurden 19 000, 1994 wurden 16 000 Tonnen Zement nach Deutschland exportiert.

Eine gesetzliche Regelung könnte der österreichischen Industrie dabei behilflich sein, gemeinsam mit den ab Jänner 1996 verpflichtenden Emissionsmessungen (auf Basis der Zementanlagen-Emissionsverordnung, BGBl. Nr. 63/1993) und dem wachsenden Anteil dieser Branche an der heimischen Abfallwirtschaft (Zuschlagstoffe und Sekundärbrennstoffe), den hohen österreichischen Umweltschutzstandard im In- und Ausland zu betonen und die billigeren Importe zu unterbinden.

V. Hintergründe

Für die Herstellung chromatarmer Zementes ist für eine gute Durchmischung mit Eisen(II)-sulfat die Zugabe während des Mahlvorganges gebräuchlich. Diese Methode ist patentiert (siehe unten) und muß erworben werden.

Für Zementprodukte benötigt man dieses Patent nicht, weil der Zusatz nicht beim Mahlen zugemischt werden muß.

Das Patent scheint zumindest in Deutschland ein wichtiger Grund für die Zementindustrie zu sein, keinen chromatarmer Zement herstellen zu wollen, zumal einige deutsche Konzerne chromatarmer Zementprodukte (Fliesenkleber) für den Export in skandinavische Länder produzieren.

1981 patentierte Aalborg Portland A/S, ein großer Zementhersteller in Dänemark eine Methode zur Reduktion des Chromatgehaltes im Zement durch Zugabe von Eisen(II)-sulfat und wendet sie auch seither an.

Seit 1. April 1984 ist dies auch gesetzlich verankert und der Gehalt an wasserlöslichem Chromat in trockenem Zement muß in Dänemark unter 2 mg pro kg (2ppm) gehalten werden.

Seit dem 1. Juli 1988 besteht die Pflicht zur Reduzierung des Chromatgehaltes auch in Norwegen und seit 1. Jänner 1990 in Schweden.

Nach dänischen und schwedischen Auskünften erhöht sich der Zementpreis durch die Zumahlung von Eisen(II)-sulfat um etwa 1%.

Nimmt man diesen Wert als Grundlage, so lassen sich Mehrkosten in Höhe von etwa 2000.- öS für den Bau eines Einfamilienhauses errechnen.

Ein Zementekzem wird nur dann als Berufskrankheit anerkannt, wenn der Erkrankte die Tätigkeit, die Ursache seiner Erkrankung ist, aufgibt. Es gibt divergierende Meinungen darüber, ob ein Berufswechsel die Symptome eines bereits vorhandenen Zementekzems verbessern kann. Da außerdem die Entstehung des Zementekzems in der Regel viele Jahre dauert, sind vor allem ältere Menschen betroffen, die aus Angst vor einer folgenden Arbeitslosigkeit kein Interesse an einer Anerkennung ihrer Berufskrankheit haben und daher aufgrund fehlender Alternativen ihren Beruf weiter ausüben.

Eine Analyse zur Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Chromat in Zementen und zementhaltigen Produkten basiert im Wesentlichen auf folgendem Vorgang:

Chrom(VI) bildet mit 1,5-Diphenylcarbazid in wässriger Lösung einen rotviolett gefärbten Komplex. Die Extinktion der gefärbten Lösung steht in linearer Beziehung zur Chrom(VI)-Konzentration und wird photometrisch gemessen.

Die Zementindustrie ist eine kapitalintensive Schwerindustrie, die hohe Investitionen erfordert. Der Umsatz der Zementindustrie ist abhängig von der Auftragslage der Bauwirtschaft und diese von der wirtschaftlichen Entwicklung des jeweiligen Landes. Im Zuge der Entwicklung der Bautechniken ist die direkte Verwendung von Zement zurückgegangen. Die wichtigsten Kunden der Zementhersteller sind Lieferbetonfirmen (ca. 45%) und Hersteller von Spannbeton-Bauteilen (ca. 30%).

Die schon erwähnten Billigimporte aus dem Osten und Südosten Österreichs betragen bereits bis zu einem Fünftel des Inlandsverbrauchs (insbesondere in Wien und Niederösterreich).

Da es seit Jänner 1995 kein Zementkartell mehr gibt, ist die heimische Branche gezwungen Rationalisierungsmaßnahmen zu treffen. Erste Reaktionen waren die Schließung von vier Zementwerken und Reduzierung der Mitarbeiter. Weitere Maßnahmen sind die vermehrte Verwendung von Sekundärbrennstoffen (z.B. Altreifen und Altöl), um die Brennstoffkosten (30% der Gesamtkosten) zu senken; in drei Zementwerken läuft zur Zeit ein Probetrieb zur Kunststoffverbrennung.

LITERATUR

Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften Nr. L343: 94/815/EG: Entscheidung der Kommission vom 30. November 1994 in einem Verfahren nach Artikel 85 EG-Vertrag (1994)

Avnstorp Ch.: Follow-up of workers from the prefabricated concrete industry after the addition of ferrous sulphate to Danish cement. - Contact Dermatitis 20:365-371 (1989)

Avnstorp Ch.: Cement Eczema. An Epidemiological Intervention Study. - Acta Dermatovenereologica, Suppl.179:1-22 (1992)

Bau-Berufsgenossenschaften: Maurerkrätze. Chromatarne Zemente und das Zementekzem. - GISBAU. Gefahrstoff-Informationssystem der Berufsgenossenschaften der Bauwirtschaft (992)

Bau-Berufsgenossenschaften: Maurerkrätze? TRGS 613 bietet die Lösung. - GISBAU. Gefahrstoff-Informationssystem der Berufsgenossenschaften der Bauwirtschaft (1994)

Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich Nr. 450/1994: Bundesgesetz über Sicherheit und Gesundheitsschutz bei der Arbeit (ArbeitnehmerInnenschutzgesetz - ASchG)

Coenraads P.J., Nater J.P.: Sickness and Absence from Work Due to Skin Diseases in the Construction Industry. - Dermatosen 32:17-21 (1984)

Danish Standard DS 1020 Cement-Water soluble chromate - Test method (unauthorized translation). - UDK 69:6 (1984)

Denton C.R., Keenan R.G., Birmingham D.J.: The chromium content of cement and its significance in cement dermatitis. - Journal of Investigative Dermatology 23:189-192 (1954)

Fregert S.: Chromium valencies and cement dermatitis. - British Journal of Dermatology 105, Suppl.21:7-9 (1981)

Halbert A.R.,Gebauer K.A.,Wall L.M.: Prognosis of occupational chromate dermatitis. - Contact Dermatitis 27:214-219 (1992)

Irvine C. et al.: Cement dermatitis in underground workers during construction of the Channel Tunnel. - Occup. Med. 44:17-23 (1994)

Kersting K.,Adelmann M.,Breuer D.: Bestimmung des Chrom(VI)-Gehaltes in Zementen. Erste Erfahrungen mit der Umsetzung der TRGS 613. - Staub - Reinhaltung der Luft 54:409-413 (1994)

ÖNORM B 3310. Zement für Bauzwecke (1995)

Reifenstein H.,Lück H.,Pätzold M.,Harms U.: Zur Häufigkeit des Zementekzems bei der Verarbeitung chromatarmer Zemente. - Z. gesamte Hyg. 32, Heft 9:559-560 (1986)

Rühl R.,Kersting K.: Chromatarmer Zement und das Chromatekzem. - ErgoMed 16:70-74 (1992)

Schießl P., Hohberg I.: Eisen(II)-sulfat als Zement- bzw. Betonzusatzmittel. - Institut für Bauforschung, Abschlußbericht F 456 (1994)

Türk K.,Rietschel R.L.: Effect of processing cement to concrete on hexavalent chromium levels. - Contact Dermatitis 28:209-211 (1993)



ANHANG

- 1) Avnstorp Ch.: Prevalence of Cement Eczema in Denmark Before and Since Addition of Ferrous Sulfate to Danish Cement. - Acta Derm Venereol (Stockh) 69:151-155 (1989)

- 2) Veröffentlichung der dänischen Gewerbeaufsichtsverwaltung:
Bekendtgørelse om vandoploseligt chromat i cement. - Arbejdstilsynets bekendtgørelse nr. 661 (1983)
(mit unautorisierter englischer Übersetzung)

- 3) Reichsgesetzblatt der Staatlichen Schwedischen Chemikalieninspektion:
The National Chemicals Inspectorate's regulations with respect to chromium in cement. -
The code of statutes of the Swedish National Chemicals Inspectorate (1989)

- 4) Ersatzstoffe, Ersatzverfahren und Verwendungsbeschränkungen für chromathaltige Zemente und chromathaltige zementhaltige Zubereitungen. - Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 613). B ArbBl.Nr.4 (1993)



Acta Derm Venereol (Stockh) 1989; 69: 151-155

Prevalence of Cement Eczema in Denmark Before and Since Addition of Ferrous Sulfate to Danish Cement

CHRISTIAN AVNSTORP

Department of Dermato-Venereology, Gentofte Hospital, University of Copenhagen, Hellerup, Denmark

This is a study of the prevalences of chromate allergy and hand eczema among workers engaged in the manufacture of pre-fabricated concrete building components in Denmark in 1981 and again in 1987. In September 1981 the chromate content of cement manufactured and sold in Denmark was reduced to not more than 2 ppm (parts per million) of water-soluble chromate. This was accomplished by adding ferrous sulfate, thus increasing the cost of the cement by about 1%. There was a statistically significant decrease in the prevalence of chromate allergy and hand eczema following the addition of ferrous sulfate, but there was no change in the frequency of skin irritation. The economic benefit of adding ferrous sulfate was demonstrated by a decrease in the need for dermatological services and topical steroid treatment. Cement eczema as a result of chromate allergy is a common occupational dermatitis among workers in the building and construction industries and a reduction in the chromate content of cement would appear to be a reasonable preventive measure in areas where there is a large concentration of construction industries. *Key words: Chromate allergy; Ferrous sulfate.*

(Accepted October 4, 1988.)

Acta Derm Venereol (Stockh) 1989; 69: 151-155.

C. Avnstorp, Dept. of Dermatovenerology, Gentofte Hospital, Niels Andersenvej 65, DK-2900 Hellerup, Denmark.

An association between cement eczema and chromate sensitization was established as early as 1950 (1). A practical solution to the problem, involving a reduction of the amount of water-soluble chromate in cement by adding ferrous sulfate to it, was suggested by Fregert et al. (2, 3).

In 1981, Aalborg Portland A/S, the sole manufacturer of cement in Denmark, patented a method for reducing the amount of chromate in cement. From September 1981, ferrous sulfate has been added to all cement produced and sold in Denmark, thus reducing the chromate content of the cement at a cost of about 10 million Danish kroner per year. The total value of the cement used in Denmark was approximately 900

million Danish kroner the same year. Legislation was passed in Denmark in 1983 stating that the content of water-soluble chromate in cement must not exceed 2 mg per kg cement (2 ppm) (4).

The purpose of the current study was to estimate the prevalence of cement eczema and chromate allergy in Denmark before and since the reduction of chromate in the cement.

MATERIALS AND METHODS

Workers who had daily contact with wet cement and who were employed in five factories in Denmark which manufacture pre-fabricated concrete building components were examined in 1981. 190 of 196 workers were patch tested with potassium dichromate, nickel sulfate and cobalt chloride at that time. In 1987, 227 of 229 workers from the same factories were patch tested with the same substances, this making it possible to estimate prevalence values in 1981 and 1987. Workers who were available for investigation on both occasions were selected for another study (5).

A control group for the patch tests carried out in 1981 comprised of 172 workers from the same factories who had no contact with wet cement. 158 workers in the control group were patch tested with the substances listed above. A medical and occupational history was recorded for each worker. The records included all the variables listed in Table 1. The general condition of the skin and any sign of dermatitis on the hands or any other area of the body was recorded at the clinical examinations made in both 1981 and 1987. Hand eczema was defined as erythema as well as vesicles and/or hyperkeratosis of the palms, dorsal aspects of the hands or on the fingers. The designation 'skin irritation' was used if the worker reported itching on the hands and the clinical examination revealed erythema or hyperkeratosis. The patch testing was carried out at the factories, using 0.5% potassium dichromate in both petrolatum and water, 5% nickel sulfate in petrolatum, and 1% cobalt chloride in petrolatum (Hermal chemie, Reinbek, West Germany). Finn Chambers (Epitest 0Y, Helsinki, Finland) were fixed on the upper back with Scanpore (Norges plaster A/S, Oslo, Norway) for 48 h. Readings were made in accordance with the stipulations of the International Contact Dermatitis Research Group (ICDRG) (6) after 72 h; any doubtful positive reaction or possible irritant reaction was read again after 96 h and after one week. Identical criteria were applied for the readings made 1981 and again in 1987. A positive patch test was defined as erythema plus infiltration and/or vesicles.

A questionnaire was sent to workers who could not be present for a clinical examination. There were no statistically

Table I. Variables recorded

Age
Duration of exposure to cement
Work processes (degree of exposure to cement)
Eczema or other types of skin changes: a) previously, b) during the past year, and c) at present
Itching, vesicles and fissures on the hands persisting at least 2 weeks during the past year, or currently
Use of soaps, detergents, gloves and creams ^a
Visits to physicians other than dermatologists, or to dermatologists
Treatment with topical steroids
Sick leave due to eczema.

^a Creams: emollient creams, barrier creams, protective creams, protective ointments.

significant differences between the group of workers actually examined and the questionnaire group with respect to exposure to wet cement and the reporting of skin conditions.

Statistical analysis included estimates of prevalences, relative risk and odds ratios. The confidence interval for relative risk was estimated using Miettinen's method (7). The confidence interval for the odds ratio was estimated using the method described by Bishop, Fienberg & Holland (8). Non-parametric tests and χ^2 -tests as well as logistic regression analyses were also carried out (9).

RESULTS

Only those workers who were present for a clinical evaluation were included in the analysis of results, which is presented in Table II. In general, the workers in the 1987 population were younger than those in the 1981 population.

A logistic regression analysis of the 1981 popula-

tion showed that the prevalence of chromate sensitization was significantly influenced ($p \leq 0.01$) by the following variables: previous or current eczema on the hands or forearms or eczema on the dorsal aspect of the right hand. A worker with all of these characteristics ran an 82% risk of becoming sensitized to chromate. The following variables significantly influenced the risk of actual hand eczema at the time of the examination ($p \leq 0.01$): itching, fissures, or vesicles on the hands for at least 14 days during the past year, previous eczema on the hands or forearms, and chromate sensitization. A worker with these conditions ran a 71% risk of developing hand eczema.

As shown in Table II, the prevalence of hand eczema and chromate allergy decreased from 1981 to 1987, this difference being statistically significant. There was no significant difference in the prevalence

Table II. Prevalences in the 1981 and 1987 populations of workers (percentages given in parentheses)

	1981	p-value	1987
<i>During the year prior to examination</i>			
Itching on hands	39/196 (19.9)	0.45	38/229 (16.6)
Frequent use of gloves	93/196 (47.4)	0.02	144/229 (62.9)
Sick leave due to hand eczema	5/196 (2.6)	0.15	1/229 (0.4)
Visited a dermatologist	22/196 (11.2)	0.007	9/229 (3.9)
Topical steroid treatment	29/196 (14.8)	0.009	15/229 (6.6)
<i>At the time of the examination</i>			
Hand eczema ^a	23/196 (11.7)	0.008	10/229 (4.4)
Chromate allergy	20/190 (10.5)	0.002	6/227 (2.6)
Skin irritation ^b	11/196 (5.6)	0.64	9/229 (3.9)
Age, in years (mean)	40.7		36.4
Age range, in years	(17.4-62.7)		(17.3-67.7)
Exposure time, in years (mean)	11.8		7.6
Range in exposure time	(1-46)		(1-31)

^a Yates' correction has been applied to all p-values.

^a Presence of redness and vesicles or hyperkeratosis on the hands and/or fingers. ^b Itching and presence of redness or hyperkeratosis on the hands and/or fingers.

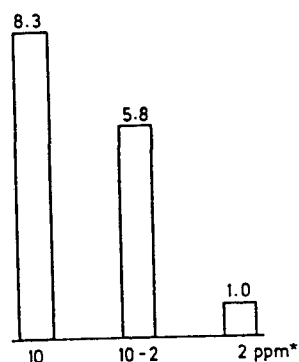


Fig. 1. Relative risk of chromate sensitization after exposure to cement containing: (a) 10 ppm of chromate, (b) 10 ppm or 2 ppm of chromate, and (c) 2 ppm of chromate or less.

of skin irritation or itching on the hands. The decline in the number of visits to a dermatologist and in the use of topical treatment from 1981 to 1987 was statistically significant. The number of workers on sick leave due to hand eczema was low in 1981, and was even lower in 1987.

The use of gloves had increased significantly from 1981 to 1987. Stratified analysis was used to remove this confounding factor from the statistics. Those workers from the 1981 and the 1987 populations who often used gloves were selected for this analysis. For these matched workers the statistical significance of the above-mentioned parameters remained unchanged.

In the control group the prevalence of chromate allergy was 1.3% (2 of 158 controls patch tested) and 2 other workers had hand eczema, giving a prevalence of 1.2% (2 of 172 control persons). The relative risk of chromate allergy in 1981 was estimated to be $20/190:2/158=8.3$ and in 1987, $6/227:2/158=2.1$ (odds ratio 0.23, standard error 0.11). The relative risk for hand eczema in 1981 was $23/196:2/172=10.1$ and in 1987, $10/229:2/172=3.8$ (odds ratio 0.33, standard error 0.13) (8). The two populations of workers who had daily contact with wet cement were matched with respect to an exposure time of 7 years. The prevalence of chromate allergy was then shown to be as follows: 4 of 75 persons had chromate allergy in 1981 and 2 of 172 had chromate allergy in 1987 ($p=0.05$, with Yates' correction $p=0.13$). 8 of 77 workers had hand eczema in 1981 while 6 of 181 workers had hand eczema in 1987 ($p=0.022$, with Yates' correction $p=0.046$).

In 1987 a group of 55 workers had been exposed to

wet cement containing 10 ppm before 1981 and since then to 2 ppm of chromate. 159 had been exposed only to cement with a chromate content of 2 ppm or less. In 1987, 4 of 55 (7.3%) of those exposed to cement containing both 10 ppm and 2 ppm of chromate were sensitized. 2 of 159 (1.3%) of those exposed to cement with a chromate content of 2 ppm or less were sensitized to chromate. In 1981, 20 of 190 (10.5%) workers exposed to cement with a chromate content of 10 ppm were sensitized to chromate. In the control group, 2 of 158 workers (1.3%) were sensitized to chromate. As illustrated in Fig. 1, the relative risk of chromate sensitization decreased from 8.3 in the most exposed group (10 ppm) to 5.8 in the moderately exposed group (10-2 ppm) and, finally, to 1.0 in the slightest exposed group (2 ppm or less). The 95% confidence interval for the relative risk value of 8.3 was estimated to be 2.6-26.9, and for the relative risk value of 5.8, the same interval was estimated to be 1.3-25.1 (7).

In the 1981 study, 2 workers were found to be sensitized to both cobalt and chromate. Two other workers were sensitized to both nickel and chromate.

In the 1987 study, no such double sensitization was found. The prevalence of nickel sensitization increased from 1.6% (3 of 190) in 1981 to 2.6% (6 of 227) in 1987, and, at the same time, the prevalence of cobalt sensitization decreased from 1.6% (3 of 190) to 0.4% (1 of 227). These changes were not statistically significant.

DISCUSSION

The prevalence of chromate allergy and hand eczema among workers in daily contact with wet cement was shown to have declined significantly 6 years after the chromate content of Danish cement was reduced. An economic benefit of the reduction in chromate content was demonstrated by the fact that fewer of these workers consulted dermatologists and that they made less use of topical steroid treatment.

Among 159 workers, exposed only to cement containing no more than 2 ppm of chromate, the prevalence of chromate allergy was equal to the prevalence in the control group. Among 55 workers who had previously had contact with cement containing more than 2 ppm of chromate, but who in the period 1981-87 had contact only with cement containing no more than 2 ppm of chromate, the relative risk of chromate sensitization decreased. The 95% confidence intervals were estimated using Miettinen's

method (7). This showed that the trend persisted, although the estimation of the relative risk for this group was rather uncertain.

The reduced chromate content in the cement was found to be of greatest significance in explaining the decrease in the prevalence of allergy and eczema. This supported the proposals made in previous reports (3, 10, 11). The reduced chromate content of cement was significantly more influential in preventing cement eczema than were such traditional methods as the wearing of gloves.

The previously stated, definitions of hand eczema and skin irritation were used to determine the presence of dermatitis. Itching was not considered to be a specific symptom of allergic eczema and was not a permanent symptom.

Chromate reduction had no influence on skin irritation nor on itching of the hands. These symptoms may have been induced in part by the wet work itself and by the handling of alkaline cement.

Workers are today more aware of the importance of protective measures than they were in the past, as was illustrated by the increased use of gloves. Fissures on the hands were improved by the frequent use of creams (data not shown). If this trend continues, fewer mild skin problems can be expected among workers who handle cement daily.

The older workers among the 1981 population had been exposed to cement for a longer period of time than the younger workers in the 1987 population. Age itself has a doubtful influence on the development of occupational hand eczema (12). Multi-variate analysis showed that the risk of development of chromate allergy or hand eczema was not influenced by age and exposure time to the same degree as by exposure due to certain work processes (13). In a German study, allergic cement eczema was found early in the workers' working life. Fourteen of 28 workers developed chromium dermatitis between the 18th and 25th year of life (14). Høvdning found that exposure time was associated with the development of chromate allergy. At the same time, he found no direct relationship between the time of onset of cement eczema and the duration of exposure (15). In the current study the two populations were matched with respect to exposure time in order to avoid the bias of different exposure times.

In Northern Ireland the number of claims filed for industrial injuries benefits because of cement dermatitis decreased from 1969 to 1975 (16). This decrease was attributed to the greater awareness of the problem

within the industry and improvement in general facilities on building sites, including better washing facilities. In the present study, no major changes in such facilities took place during the period between the two studies. In a pilot study carried out in Sweden, relevant reactions to chromate were reported to have decreased, prior to the addition of ferrous sulfate to Swedish cement. No conclusions were drawn from this study (17).

In a follow-up study of cement eczema in Denmark, very few new chromate-sensitized workers were found in the period from 1981 to 1987 despite the fact that no changes in working habits or in exposure to wet cement were noted (5). If a decrease in the prevalence of cement eczema and chromate sensitization could be explained solely by a change in the habits of and improved facilities for the new workers studied in 1987, the number of newly sensitized older workers should have increased.

The prevalence of cobalt sensitization decreased simultaneously with the prevalence of chromate sensitization. At the same time, nickel sensitization increased, although not significantly. In 1987, no workers had a simultaneous chromate and cobalt/nickel allergy. Cobalt and nickel were not found to be significant occupational allergens for workers in firms manufacturing pre-fabricated concrete building components.

The patch test results were highly significant, as illustrated by the fact that among the total of 26 workers with positive patch tests to potassium dichromate, 23 had complained of skin trouble. Patch testing was carried out with 0.5% potassium dichromate because an appreciable percentage of true positive reactions can be missed if 0.25% potassium dichromate is used (18). Furthermore, very few false-positive reactions are likely in a high-risk population.

Very few of the workers studied took sick leave due to hand eczema in 1981, and this number was even lower in 1987. This finding is in agreement with Høvdning's study of construction workers in Bergen Norway in 1970 (15). Higher rates of sick leave due to occupational dermatitis have been reported in the building and construction industries in The Netherlands (19) and in Britain (20). Among workers in the construction industry in Singapore, absence due to occupational dermatoses was generally low, and allergic chromate dermatitis caused by cement was the only dermatosis severe enough to result in sick leave (10).

In areas with a large concentration of construction

industries, cement eczema and chromate allergy continue to be among the most common occupational dermatoses (11, 21). In such areas there is a need for preventive measures such as adding of ferrous sulfate to cement.

ACKNOWLEDGEMENTS

Aid was granted in support of this study by the Working Environment Fund and Knud Højgaards Fund. Head Nurse Ella Ploug Petersen assisted by carrying out patch testing. Consultant Erik Henriksen from the Department of Data Processing, Copenhagen County Hospital, University of Copenhagen, supervised the processing of the data and the statistical analysis.

REFERENCES

- Jäger H, Pelloni E. Test épicutané aux bichromates, positif dans l'eczéma au ciment. *Dermatologica* 1950; 100: 207-215.
- Fregert S, Gruvberger B. Factors decreasing the content of water-soluble chromate in cement. *Acta Derm Venereol (Stockh)* 1973; 53: 267-270.
- Fregert S, Gruvberger B, Sandahl E. Reduction of chromate in cement by iron sulfate. *Contact Dermatitis* 1979; 5: 39-42.
- Bekendtgørelse om vandopløseligt chromat i cement. Arbejdstilsynets bekendtgørelse 661. 1983.
- Avnstorp C. Follow-up of workers from the prefabricated concrete industry after the addition of ferrous sulphate to Danish cement. Accepted for publication in *Contact Dermatitis*.
- Wilkinson DS, Fregert S, Magnusson B, et al. Terminology of contact dermatitis. *Acta Derm Venereol (Stockh)* 1970; 50: 287-292.
- Miettinen OS. Estimability and estimation in case-referent studies. *Am J Epidemiol* 1976; 103: 226-235.
- Bishop YMM, Fienberg SE, Holland PW. Discrete multivariate analysis: Theory and practice. Massachusetts: Cambridge, MIT Press, 1975.
- Halperin N, Blackwelder CE, Verter JI. Estimation of the multivariate logistic risk function: A comparison of the discriminant function and maximum likelihood approaches. *J Chron Dis* 1971; 24: 125-158.
- Goh CL. Sickness absence due to occupational dermatosis in a prefabrication construction factory. *Contact Dermatitis* 1986; 15: 28-31.
- Freeman S. Dermatitis due to chromate in cement. II. Incidence of cement dermatitis in Australia. *Austr J Derm* 1986; 27: 104-106.
- Goh CL. Prevalence of contact allergy by sex, race and age. *Contact Dermatitis* 1986; 14: 237-240.
- Avnstorp C. Cementeksem blandt danske arbejdere beskæftiget på byggepladsen og i industrien [English summary included]. PhD Thesis. University of Copenhagen, Denmark, 1983.
- Lück H, Jentsch G. Chromium dermatitis caused by epoxy resin. *Contact Dermatitis* 1988; 19: 154-155.
- Høvding G. Cement eczema and chromium allergy, an epidemiologic investigation. Thesis, University of Bergen, Norway, 1970.
- Burrows D, Corbett JR. Industrial dermatitis in Northern Ireland. *Contact Dermatitis* 1977; 3: 148-150.
- Färm G. Changing patterns in chromate allergy. *Contact Dermatitis* 1986; 15: 298-310.
- Burrows D. Chromium: Metabolism and toxicity. Florida. CRC Press, 1983: 137-163.
- Coenraads PJ. Sickness and absence from work due to skin diseases in the construction industry: review of literature. Thesis, University of Groningen, The Netherlands, 1983: 70-84.
- Burrows D, Calnan CD. Cement dermatitis. *Trans St John's Hosp Derm Soc* 1965; 51: 27-39.
- Goh CL, Soh D. Occupational dermatoses in Singapore. *Contact Dermatitis* 1984; 11: 288-293.

Anhang 2

Bekendtgørelse om vandopløseligt chromatin i cement

I henhold til § 49, § 84 og efter bemyndigelse i henhold til § 73 i lov nr. 681 af 23. december 1975 om arbejdsmiljø, som ændret senest ved lov nr. 247 af 8. juni 1979 og i henhold til § 23, stk. 2, nr. 4, og stk. 5, og § 28, stk. 4, i arbejdsministeriets bekendtgørelse nr. 540 af 2. september 1982 om stoffer og materialer fastsættes:

§ 1. Bekendtgørelsen omfatter arbejde for en arbejdsgiver samt arbejde, der udføres af arbejdsgiver selv eller af selvstændige uden ansatte.

§ 2. Cement og ikke-hærdede cementholdige produkter, hvor der findes mere vandopløseligt chromatin end svarende til 2 mg/kg tør cement, må ikke anvendes. Mængden af vandopløseligt chromatin bestemmes efter DS 1020, 1. udgave, 1984.

Stk. 2. Det er dog tilladt at anvende

- 1) cement og ikke-hærdede cementholdige produkter i lukkede systemer, hvor de beskæftigede ikke kan komme i hudkontakt med materialet,
- 2) aluminatcement og olieboringscement.

§ 3. Hvis de i § 4 nævnte oplysninger ikke er angivet, må cement og ikke-hærdede cementholdige produkter ikke anvendes.

§ 4. Fremstillere, importører og sælgere af cement og ikke-hærdede tørre cementholdige produkter skal på emballagen angive, om indholdet af vandopløseligt chromatin i cementen er under, lig med eller over 2 mg/kg tør cement. For ikke-hærdede cementholdige produkter, hvor der er tilsat vand, skal det angives, om indholdet af vandopløseligt

chromatin i den brugsklare blanding svarer til, at der er anvendt cement med højst 2 mg/kg tør cement.

Stk. 2. Mærkningen af cement og ikke-hærdede tørre cementholdige produkter, hvis chromatinindhold er under eller lig med 2 mg/kg cement, skal tillige angive, inden for hvilken tidsperiode angivelse af chromatinindholdet er korrekt.

Stk. 3. Ved levering i bulk kan mærkning efter stk. 1 og 2 anføres på følgeseddel eller lignende.

§ 5. Direktøren for arbejdstilsynet kan tillade anvendelse af cement og ikke-hærdede cementholdige produkter, som nævnt i § 2, stk. 1, hvis det kan ske under lige så sundhedsmæssigt forsvarlige forhold som i § 2, stk. 2.

§ 6. Tilsynskredsens afgørelser kan indbringes for direktøren for arbejdstilsynet inden 4 uger efter, at afgørelsen er meddelt den pågældende.

Stk. 2. Direktørens afgørelse kan indbringes for arbejdsministeren inden 4 uger efter, at afgørelsen er meddelt den pågældende.

Stk. 3. Rettidig klage har opsættende virkning indtil klagemyndighedens afgørelse foreligger, eller klagemyndigheden bestemmer andet. Klage over afgørelser efter lovens § 77, stk. 2 har ikke opsættende virkning.

Stk. 4. Når særlige grunde taler derfor, kan klagemyndigheden behandle en klage og tillægge den opsættende virkning, selv om klagen først fremkommer efter udløbet af den frist, der er nævnt i stk. 1 og 2.

Arbejdstilsynets journal nr. 82-344-106

J. H. SCHULTZ A/S 6-1 2/ARB29649x03x

§ 7. Med bøde eller hæfte straffes den, der overtræder §§ 2-4.

Stk. 2. For overtrædelse af § 2 og § 3 kan der pålægges en arbejdsgiver bødeansvar, selv om overtrædelsen ikke kan tilregnes ham som forsætlig eller uagtsom. For bødeansvaret fastsættes ingen forvandlingsstraf.

Stk. 3. For overtrædelser, det i lovens § 77, stk. 2 nævnte virksomheder og virksomhedsledere kan der pålægges selskabet som ansvar.

§ 8. Denne bekendtgørelse træder i kraft den 1. april 1984.

Arbejdstilsynet, den 28. november 1983

ERIK ANDERSEN

Not for publication

HEALTH AND SAFETY EXECUTIVE
TRANSLATION SERVICES

October 1990

DENMARK. ARBEJDSSTILYSNET

Notice concerning water-soluble chromate in cement.
(Bekendtgørelse om vanopløseligt chromat i cement).
Arbejdstilsynets journal no. 82-344-106.
(Arbejdstilsynets bekendtgørelse nr. 661 af 28. november 1983 -
The Labour Commission's notice no. 661 of 28th November 1983).

Translator: External HSE Transl. no. 13935 A

Dir. f. Arb.

- 2 NOV. 1990

J.nr. 90-361/K20-40
brev nr. {

1990 - 2 - 2 - 8

Notice concerning water-soluble chromate in cement

In accordance with § 49, § 84 and as authorized in accordance with § 73 in Act. no. 681 of 23rd December 1975 concerning the working environment, as last amended by Act no. 247 of 8th June 1979 and in accordance with § 23, para. 2, no. 4, and para. 5, and § 28, para. 4, in the Ministry of Labour's notice no. 540 of 2nd September 1982 concerning substances and materials, it is stipulated:

§ 1. The notice covers work for an employer as well as work carried out by an employer himself or by independents exclusive of staff.

§ 2. Cement and non-hardened, cement-containing products, where there is more water-soluble chromate than that corresponding to 2 mg/kg dry cement, may not be used. The amount of water-soluble chromate is determined according to DS 1020, 1st edition, 1984.

Para 2. It is, however, permissible to use

- 1) cement and non-hardened, cement-containing products in closed systems, the employees cannot come into skin contact with the material,
- 2) aluminous cement and oil-drilling cement.

§ 3. If the information mentioned in § 4 is not given, then cement and non-hardened, cement-containing products may not be used.

§ 4. Manufacturers, importers and sellers of cement and non-hardened, dry, cement-containing products shall indicate on the package whether the content of water-soluble chromate is under, equal to or over 2 mg/kg dry cement. For non-hardened, cement-containing products, where water is added, it shall be indicated whether the content of water-soluble chromate in the ready-for-use mixture corresponds to the cement used having 2 mg/kg dry cement at most.

Para. 2. The marking of cement and non-hardened, dry, cement-containing products, if the chromate content is under or equal to 2 mg/kg, shall also indicate the period of time, within which the indication of the chromate content is correct.

Para. 3. With delivery in bulk, marking according to para. 1 and 2 can be entered on a delivery note or similar.

§ 5. The Director of the Labour Commission can allow the use of cement and non-hardened, cement-containing products, as mentioned in § 2, para. 1, if this can take place under as good conditions health-wise as in § 2, para. 2.

§ 6. The Inspection Districts' decisions can be submitted to the Director of the Labour Commission within 4 weeks after the decision has been notified to the party concerned.

Para. 2. The Director's decision can be submitted to the Minister of Labour within 4 weeks after the decision has been notified to the party concerned.

Para. 3. A punctual complaint has a delaying effect until the decision of the complaint authority is available, or the complaint authority decides otherwise. Complaints about decisions according to the Act's § 77, para. 2, do not have a delaying effect.

Para. 4. When special grounds call for it, the complaint authority can deal with a complaint and confer the delaying effect, even if the complaint does not appear until after expiration of the time-limit, which is mentioned in para. 1 and 2.

§ 7. Anyone who infringes §§ 2-4, is punished with a fine or ordinary imprisonment.

Para. 2. For infringement of § 2 and § 3, liability for the fine can be imposed on an employer, even if the infringement cannot be attributed to him as intentional or inadvertent. Imprisonment as a substitute for a non-collectable fine cannot be imposed for liability for a fine.

Para. 3. For infringements, which are committed by limited companies, co-operative societies or similar, liability for the fine can be imposed on the company as such.

§ 8. This notice comes into force on 1st April 1984.

The Labour Commission, 28th November 1983

ERIK ANDERSEN

/ E. Kjaersgaard

THE CODE OF STATUTES OF
THE SWEDISH NATIONAL CHEMICALS INSPECTORATE (SNCI)
In matters of dispute, only the Swedish text applies.

KIFS
1989:2
published on
15th March
1989

The National Chemicals Inspectorate's regulations with respect to
chromium in cement;¹

issued on 7th March, 1989.

Under the provisions of Sections 5 and 11 of the Ordinance (1985:835)
on Chemical Products, the Chemicals Inspectorate prescribes the
following.

(1§)

Section 1

Cement is defined in these regulations as Portland cement, modified
Portland cement and blended cement.

(2§)

Section 2

Anyone professionally manufacturing, importing or transferring
cement, masonry cement or mixed-cement mortar, concrete mass or other
unhardened product that contains cement shall ensure that its content
of water-soluble hexavalent chromium is as low as possible when it is
supplied for use.

¹ The National Chemicals Inspectorate has issued general
instructions (advice 1989:1) concerning the regulations.

Section 3

Packaged cement, masonry cement, mixed-cement mortar and any other dry unhardened product that contains cement and a reduction additive shall, when transferred, be labelled with:

1. Information on packing date
2. Information on suitable method of storage
3. Storage period during which the additive remains effective and information on possible increased risk of chromium eczema arising from repeated use after that date.

When unpackaged products are transferred, equivalent information shall be provided in another safe manner. In such cases instead of packing date, the day when the reduction agent was added shall be indicated.

Section 4

The National Chemicals Inspectorate may grant exemptions from these regulations if special reasons exist.

Section 5

Provisions regarding liability and forfeiture due to violation of these regulations are contained in the Act (1985:426) on Chemical Products.

Transitional provisions

These regulations enter into force on 1st January, 1990.

Notwithstanding these regulations, however, packaged products may be transferred up to the end of June 1990.

KERSTIN NIBLAEUS

Bengt Bucht



THE SWEDISH NATIONAL CHEMICALS INSPECTORATE (SN)
In matters of dispute, only the Swedish text is valid.

General Instructions.
Advice 1989:1

THE NATIONAL CHEMICALS INSPECTORATE'S GENERAL INSTRUCTIONS (ADVICE)
WITH REGARD TO THE REGULATIONS (KIFS 1982:2) ON CHROMIUM IN CEMENT

Background

Often repeated skin contact with cement for a long period of time could result in risk of appearance of chromium eczema. The eczema results from contact allergy, developed after long-term exposure to water-soluble compounds of hexavalent chromium. The eczema most often occur on the hands and arms, and has often a chronic character. This is due to the fact that the contact allergy stays with a person during his whole lifetime and contact with other chromium sources, for instance leather gloves, could maintain the eczema.

Cement can also give rise to eczema of a non-allergenic character, caused by the high pH of the wet cement and its content of grit particles.

The cement's content of hexavalent chromium can be limited by adding ferrous(II)sulphate. This agent is normally added in connection with the manufacture. The ferrous sulphate reduces the hexavalent chromium to trivalent when the cement is mixed with water. In this context, the trivalent chromium is not considered to contribute to any large extent to the appearance of chromium eczema. The ability of the added ferrous sulphate to reduce hexavalent chromium is, however, decreased

Table with 5 columns: Postal address, Visiting address, Telephone, Telex, and Telefax. It provides contact information for the National Chemicals Inspectorate in Solna, Sweden.

after some time if an opportunity arises when the cement could absorb humidity. This becomes particularly evident in cases of packaged (bagged) cement. Storage conditions are of great importance to such cement.

When ferrous sulphate has not been added to cement, figures of up to 10-15 mg of water-soluble hexavalent chromium per kilogramme of dry cement have been indicated. Cement manufactured in Sweden and certain imported cement now contain an additive of ferrous sulphate. The percentage of water-soluble hexavalent chromium in such cement is therefore initially low, often lower than 1 mg/kg of dry cement. At the same time as the ability of the ferrous sulphate to reduce hexavalent chromium by time decreases, the amount of the water-soluble hexavalent chromium that will not be reduced by the ferrous sulphate when the cement is mixed with water, is increased.

It is not possible to indicate any safe low limit for the percentage of hexavalent chromium in cement under which chromium eczema can not appear. Considering the risk of appearance of chromium eczema it is, therefore, important to keep the percentage of hexavalent chromium as low as is technically and practically feasible. Practical experiences show that it is technically possible to add as much of ferrous sulphate that the percentage of hexavalent chromium when the cement is supplied remains lower than 2 mg/kg of dry cement. However, this is valid only if the storage periods are limited and storage conditions are appropriate. If the storage time is long, not even an overdose of ferrous sulphate will help.

Comments on Section 1

Regarding terminology concerning cement, see the governmental cement regulations B 1 1960, issue 2 (1982).

Comments on Section 2

This section applies to both dry and wet cement products.

Masonry cement is defined in these regulations as mortar binding agents (cements), such as mixtures of cement and hydrated lime or of micronized clinker and limestone.

The intention of this section is that the cement's content of water-soluble hexavalent chromium when it is supplied for use shall be as low as the technical and practical conditions allow. Since it is technically and practically possible to keep the percentage of water-soluble hexavalent chromium at the highest at 2 mg/kg of dry cement when it is supplied for use, percentages exceeding that figure do not meet provisions contained in the section. Water-soluble hexavalent chromium is defined in these regulations as the amount (in mg/kg of cement) of chromium in the form of compounds of hexavalent chromium, which is dissolved in water when a given amount (in kg) of dry cement is added to the same amount (in kg) of water and the resulting sludge is heavily stirred for 15 minutes, i.e. after a chromium reduction, if any.

In cases of masonry cement and unhardened products containing cement in which the cement have been mixed with ballast etc., the limit of 2 mg/kg is valid for the dry cement contained in the product.

If ferrous sulphate is used to limit the cement's content of hexavalent chromium, consideration should be taken to its ability to reduce hexavalent chromium by time. It might be necessary to add an overdosage of ferrous sulphate in order not to let the percentage of water-soluble hexavalent chromium exceed 2 mg/kg of dry cement when the product is supplied. Practical experiences show that the overdosage should be so large that the ferrous sulphate shortly after the dosage has been added would be enough to reduce at least 20-30 mg/kg of hexavalent chromium apart from that contained in the dry cement.

It is important that manufacturers and importers of cement carry out routine control analyses of cement to make sure that the percentage of watersoluble hexavalent chromium is as low as possible.

The method of analysis that is used should have a sufficiently low detection limit and adequate precision. Such a method can be obtained from the National Testing Institute, Chemical Analysis Section, phone 33/16 50 00 (Method No 0261, Krom i cement, bestämning av sexvärt krom i cement, Chromium in cement, determination of hexavalent chromium in cement).

- 4 -

It is also important that transport and storage periods are made short for cement to which ferrous sulphate has been added. This is particularly important in cases of bagged cement. Possible storage period is determined by type of bag and how the bags are stored. On the contrary, if the cement is stored in loose weight (bulk) in silo or similarly, it can manage quite a long storage time (about a year). In cases of cement that is intended to be transferred as bagged cement, interim storage as bulk cement in depot can be used to prevent the percentage of watersoluble hexavalent chromium from increasing too rapidly.

Anyone transferring cement should, at the purchase, assure himself that the percentage of hexavalent chromium is at a low level. The transferer should also check that transport and storage periods are limited and that the cement is stored in accordance with the directions of the manufacturer and/or importer.

An example of transferral as defined by the section is delivery from factory or cement depot to users of cement. The depot could be a silo for storage of cement in loose weight, a railway truck, a bulk car or other container in which cement is transported to users. Another example of such a transferral is offering for sale of bagged cement at a building fair.

To anyone manufacturing masonry cement or cement mortar, concrete mass and other unhardened products containing cement, in which the cement has been mixed with ballast etc., this section means that crude cement, with as low content as possible from a technical and practical viewpoint of watersoluble hexavalent chromium, has to be used in the manufacture or that a reduction agent has to be added in connection with the manufacture. It should be controlled, through the deliverer of the crude cement or by own analyses, that the content of hexavalent chromium in the crude cement is as low as possible. What has been stated above about cement with regard to the responsibilities of the manufacturer, importer and transferrer is applicable in other cases.

- 5 -

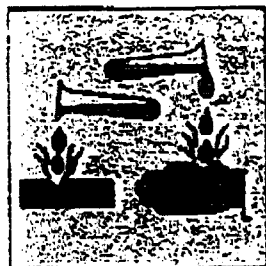
Comments on Section 3

The section refers to dry products which can be packaged and/or stored.

The additive is considered effective as long as it is able to reduce the percentage of water-soluble hexavalent chromium to 2 mg/kg of dry cement at the mixture with water. Present experiences show that bagged cement can be stored up to 6 months without an increase of the percentage of hexavalent chromium above 2 mg/kg of dry cement, provided that a sufficient amount of an appropriate additive is added to the cement and a suitable bag type is used and the storage conditions are good (see also the comments on Section 2). When the chromium reducible effect of the additive after this period approaches zero, the percentage of hexavalent chromium increases rapidly. Unpackaged cement can be stored during a long period (around one year) without the percentage of hexavalent chromium rising to above 2 mg/kg of dry cement. Please observe the statement above about masonry cement and other mixed products: the level set is applicable to the cement contained in the product, i.e. the cement content, not to the mixed product!

In addition to what is regulated in Section 3, packaged products shall be labelled according to the National Chemical Inspectorate's regulations (KIFS 1986:3) with respect to classification and labelling of chemical products hazardous to health. An example of the labelling of a cement sack is given in an annex to these general instructions.

In accordance with the National Chemicals Inspectorate's regulations (KIFS 1986:4) with respect to product information sheets, such product information sheets shall be conveyed to the receivers of both packaged and unpackaged products transferred to be used professionally. In cases of unpackaged products transferred for professional use, the information and specification regulated by Section 3 should be provided in the product information sheet.



Exempel på märkning för cement
förpackad i säck.
Example of the labelling of cement
packaged in sack

PRODUCT NAME
PRODUKTNAMN

FRÄTANDE. FARLIGT VID HUDKONTAKT OCH VID FÖRTÄRING. KAN GE ALLERGI
(KROMEKSEM) EFTER UPPREPAD HUDKONTAKT.
CAUSES BURNS. HARMFUL IN CONTACT WITH SKIN AND IF SWALLOWED. MAY HAVE
ALLERGENIC EFFECT (CHROMIUM ECZEMA) AFTER REPEATED CONTACT WITH SKIN.

FÖRPACKNINGSDATUM:
PACKING DATE:

ANVISNINGAR FÖR FÖRVARING
DIRECTIONS FOR STORAGE:

FÖRSATT MED JÄRNSULFAT SOM REDUCERAR SEXVÄRT KROM OCH ÄR EFFEKTIVT
INTILL ... MÅNADER EFTER ANGIVEN FÖRPACKNINGSDAG VID LAGRING ENLIGT
ANVISNINGARNA. ANVÄNDNING DÄREFTER KAN MEDFÖRA ÖKAD RISK FÖR KROM-
EKSEM.
FERROUS SULPHATE ADDED TO REDUCE HEXAVALENT CHROMIUM AND EFFECTIVE UP
TO ... MONTHS AFTER INDICATED PACKING DATE WHEN STORED ACCORDING TO
DIRECTIONS. USE AFTER THAT DAY MIGHT GIVE RISE TO INCREASED RISK OF
CHROMIUM ECZEMA.

Förvaras oåtkomligt för barn.

To be kept out of reach of children.

Använd skyddshandskar. Tvätta med tvål och vatten om hudkontakt har
förekommit.

Use protective gloves. Wash with soap and water if contact with skin
has occurred.

Om cement kommit i ögonen.

Gnid inte. Spola genast med mycket vatten (i minst 15 minuter) och
kontakta läkare.

If there is cement in the eyes:

Do not rub. Rinse immediately with plenty of water (for 15 minutes)
and seek medical advice.

Vid förtäring, ge omedelbart dryck. Framkalla ej kräkning.

Kontakta sjukhus eller läkare.

If swallowed, give drink immediately. Do not induce vomiting.

Seek medical advice.

Innehåller:Contains:

Calcium oxide 5-10%

Watersoluble hexavalent chromium

Tillverkarens eller importörens namn och adress
Name and address of manufacturer or importer.

Technische Regeln für Gefahrstoffe	Ersatzstoffe, Ersatzverfahren und Verwendungsbeschränkungen für chromathaltige Zemente und chromathaltige zementhaltige Zubereitungen	TRGS 613
--	---	-----------------

TRGS 613**Ersatzstoffe, Ersatzverfahren und Verwendungsbeschränkungen für chromathaltige Zemente und chromathaltige zementhaltige Zubereitungen**

Stand April 1993
BArbBl. Nr. 4/1993, S. 63

Diese Regel enthält Vorschläge bezüglich des Einsatzes von Ersatzstoffen, Ersatzverfahren und der Verwendungsbeschränkungen für chromathaltige Zemente und chromathaltige zementhaltige Zubereitungen.

Es ist berücksichtigt, daß die in dieser TRGS vorgeschlagenen Maßnahmen vom Grundsatz her technisch geeignet sind. Das gesundheitliche Risiko wird durch ihre Anwendung verringert. Das ökologische Risiko ist berücksichtigt worden.

Im Einzelfall muß jedoch sorgfältig geprüft werden, welche der vorgeschlagenen Maßnahmen auch im Hinblick auf die betriebspezifischen Besonderheiten geeignet und zumutbar sind. Eine Unterschreitung von Grenzwerten entbindet nicht von der Prüfung der Einsatzmöglichkeit der in dieser TRGS vorgeschlagenen Maßnahmen. Hinsichtlich des Anwendungsbereiches der Umgangsvorschriften der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) sowie allgemein geltenden Begriffsbestimmungen wird auf die §§ 14 und 15 der GefStoffV hingewiesen.

Vorschriften der GefStoffV sind eingearbeitet und durch senkrechte Randstriche gekennzeichnet.

Inhalt

- 1 Anwendungsbereich
- 2 Begriffsbestimmungen
- 3 Allgemeine Bestimmungen
- 4 Ersatzstoffe
- 5 Ersatzverfahren
- 6 Verwendungsbeschränkungen

1 Anwendungsbereich

Diese Technische Regel für Gefahrstoffe gilt für Ersatzstoffe, Ersatzverfahren und Verwendungsbeschränkungen für chromathaltige Zemente und chromathaltige zementhaltige Zubereitungen.

2 Begriffsbestimmungen

2.1 Chromathaltiger Zement enthält bis 100 ppm Chrom(VI)-verbindungen (Chromate), von denen etwa 20 % löslich sind. Das lösliche Chromat ist die Ursache der allergischen Zementekzeme. Durch Einsatz chromatarmer Zemente und chromatarmer zementhaltiger Zubereitungen, z.B. zementhaltiger Fliesenkleber und Trockenmörtel, können diese Erkrankungen weitgehend vermieden werden.

2.2 Ersatzstoffe im Sinne dieser TRGS sind chromatarme Zemente und chromatarme zementhaltige Zubereitungen.

2.3 Chromatarne Zemente und chromatarne zementhaltige Zubereitungen enthalten weniger als 2 ppm lösliches Chrom(VI)¹⁾⁻⁴⁾, bezogen auf die Trockenmasse (Analyseverfahren im Anhang).

2.4 Chromatarne Zemente und chromatarne zementhaltige Zubereitungen werden derzeit durch die Zugabe von Eisen(II)-sulfat zum Zement bzw. dem zementhaltigen Produkt hergestellt. Es

IV - 3.3

sind auch andere Möglichkeiten zur Verringerung des Chromatgehaltes zulässig, z.B. das Brennen des Zementklinkers unter reduzierenden Bedingungen.

2.5 Gefahrstoffe sind

(1) gefährliche Stoffe oder Zubereitungen im Sinne des § 3a des Chemikaliengesetzes, in bezug auf diese TRGS vor allem sensibilisierende Stoffe,

(2) Stoffe oder Zubereitungen, aus denen beim Umgang gefährliche Stoffe oder Zubereitungen nach Absatz 1 entstehen oder freigesetzt werden.

(3) Erzeugnisse, bei deren Verwendung gefährliche Stoffe oder Zubereitungen entstehen oder freigesetzt werden.

2.6 Arbeitgeber ist, wer Arbeitnehmer beschäftigt, einschließlich der zu ihrer Berufsausbildung Beschäftigten. Dem Arbeitgeber steht gleich, wer in sonstiger Weise selbständig tätig wird, sowie der Auftraggeber und Zwischenmeister im Sinne des Heimarbeitsgesetzes. Dem Arbeitnehmer stehen andere Beschäftigte, insbesondere Beamte und in Heimarbeit Beschäftigte, sowie Schüler und Studenten gleich.

3 Allgemeine Bestimmungen

3.1 Der Arbeitgeber muß prüfen, ob Stoffe oder Zubereitungen mit einem geringeren gesundheitlichen Risiko, als die von ihm in Aussicht genommenen, erhältlich sind. Ist dem Arbeitgeber die Verwendung dieser Stoffe und Zubereitungen zumutbar, soll er nur diese verwenden. Das Ergebnis der Prüfung nach Satz 1 ist der zuständigen Behörde auf Verlangen darzulegen.

3.2 Der Arbeitgeber hat die betroffenen Arbeitnehmer oder, wenn ein Betriebs- oder Personalrat vorhanden ist, diesen bei der Ermittlung und Beurteilung nach Nummer 3.1 zu hören.

3.3 Bevor der Arbeitgeber Arbeitnehmer beim Umgang mit Gefahrstoffen beschäftigt, hat er zur Feststellung der erforderli-

chen Maßnahmen die mit dem Umgang verbundenen Gefahren zu ermitteln und zu beurteilen. Welche Maßnahmen zur Abwehr der Gefahren zu treffen sind, die beim Umgang mit Gefahrstoffen entstehen können, hat der Arbeitgeber zu regeln, bevor er mit Gefahrstoffen umgeht.

4 Ersatzstoffe

(1) Chromatarne Zemente und chromatarne zementhaltige Zubereitungen können den üblicherweise eingesetzten chromathaltigen Zement und die chromathaltigen zementhaltigen Zubereitungen ersetzen, insbesondere in den Bereichen unter Nummer 6.2

(2) Eisen(II)-sulfat verliert durch die Oxidation mit Luftsauerstoff bei Einwirkung von Feuchtigkeit an Wirksamkeit. Daher müssen bei einer sachgerechten Lagerung die üblichen Lagerfristen eingehalten werden (siehe Hinweise in den Sicherheitsdatenblättern und Technischen Merkblättern).

5 Ersatzverfahren

Wird Zement in geschlossenen Anlagen oder ausschließlich in trockener Form eingesetzt, ist die Verwendung chromatarmer Zemente nicht notwendig. Dies gilt z.B. für die Herstellung von zementhaltigen Zubereitungen und vollautomatisch hergestellten Betonzeugnissen.

6 Verwendungsbeschränkungen**6.1 keine****6.2 Empfehlungen**

Das größte Risiko, an zementbedingten Ekzemen zu erkranken, besteht in den Bereichen, in denen chromathaltiger Zement und chromathaltige zementhaltige Zubereitungen naß und von Hand verarbeitet werden (z.B. Fliesen-, Fußboden- und Estrichleger, Verputzer, Pflasterer und Maurer). Es wird daher empfohlen, in den genannten Bereichen sowie im Heimwerkerbereich nur noch chromatarne Zemente und chromatarne zementhaltige Zubereitungen zu verwenden.

Anhang zu TRGS 613

Analysenverfahren zur Bestimmung des wasserlöslichen Chromates in Zementen und zementhaltigen Produkten

1 Anwendungsbereiche

Das Verfahren ist zur Bestimmung von wasserlöslichen Chrom(VI)-Verbindungen im Zement und in zementhaltigen Produkten geeignet.

2 Grundlage der Methode

(1) Chrom(VI) oxidiert 1,5-Diphenylcarbazid zu 1,5-Diphenylcarbazon, das in wässriger Lösung mit Chrom einen rotviolett gefärbten Komplex bildet. Die Extinktion der gefärbten Lösung steht in linearer Beziehung zur Chrom(VI)-Konzentration und wird bei 540 nm photometrisch gemessen.

(2) Um reduzierend wirkende Stoffe (z.B. Sulfid und Sufit) zu entfernen, wird gesättigtes Bromwasser zugesetzt. Der Überschuß Brom wird durch Kochen aus der Lösung entfernt.

3 Geräte

- | | |
|--|---|
| - Spektralphotometer | - Vollpipetten, Nennvolumen 20 ml |
| - Küvetten, Schichtdicken 1 cm und 5 cm | - Meßkolben, Nennvolumen 100 ml und 1000 ml |
| - Meßpipetten, Nennvolumen 2 ml und 5 ml | - Weithalskolben, Nenngröße 250 ml |

4 Reagenzien

Als Reagenzien werden solche des Reinheitsgrades „zur Analyse“, als Wasser wird destilliertes oder Wasser gleichen Reinheitsgrades verwendet.

- Diphenylcarbazidlösung
1 g 1,5-Diphenylcarbazid, $\text{CO}(\text{NHNHC}_6\text{H}_5)_2$ (DPC), wird in 100 ml Aceton gelöst und mit einem Tropfen Essigsäure angesäuert.

Die Lösung wird in einer braunen Glasflasche aufbewahrt. Sie ist im Kühlschrank bei 4 °C etwa zwei Wochen haltbar und darf für die Verwendung keine Färbung aufweisen.

- Salzsäurelösung
Konzentrierte Salzsäure wird mit Wasser im Verhältnis 1:1 gemischt.
- gesättigte Bromlösung
Wasser ist unter Schütteln solange Brom zuzusetzen, bis ein bleibender Bodensatz entsteht.
- 15 % Natronlauge
Es ist eine 15%ige (Massenprozent) Natronlauge, NaOH, herzustellen.
- Chrom(VI)-Stammlösung
2829 mg Kaliumdichromat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, werden in einem Meßkolben, Nennvolumen 1000 ml, in Wasser gelöst und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung enthält 1 mg Chrom(VI) pro ml.
- Chrom(VI)-Standardlösung
5 ml Chrom(VI)-Stammlösung werden in einen Meßkolben, Nennvolumen 1000 ml, pipettiert und mit Wasser auf 1000 ml verdünnt. 1 ml der Lösung enthält 5 µg Chrom(VI).

5 Aufstellen einer Bezugskurve

Ist zweifelhaft, ob die Analyse ohne oder mit Berücksichtigung reduzierender Substanzen durchzuführen ist, so sind beide Verfahren anzuwenden. Bei übereinstimmenden Ergebnissen kann das Verfahren ohne Berücksichtigung reduzierender Substanzen angewandt werden.

5.1 Aufstellen einer Bezugskurve mit Berücksichtigung reduzierender Substanzen

(1) In Weithalskolben werden 0,5 ml, 1,0 ml, 1,5 ml, 2,0 ml, 3,0 ml und 4,0 ml der Chrom(VI)-Standardlösung pipettiert. Dies entspricht 2,5 µg, 5,0 µg, 7,5 µg, 10,0 µg, 15,0 µg und 20 µg Chrom. Ein weiterer Kolben wird für die Blindprobe verwendet.

(2) Die Lösungen werden mit etwa 40 ml Wasser verdünnt, und anschließend werden 5 ml Bromlösung zugesetzt. Es entsteht eine deutliche Gelbfärbung. Danach

werden 2 ml Natronlauge zugesetzt und gut vermischt. Die Proben werden nun ca. eine Minute gekocht und etwa 5 Minuten abgekühlt. Man setzt 2 ml Salzsäurelösung zu, wobei sich eine deutliche Gelbfärbung einstellt. Ist dies nicht der Fall, werden weitere 2 ml Salzsäurelösung zugesetzt. Das Brom wird durch Kochen aus der Lösung entfernt, wobei der Kochvorgang nach der Entfärbung sofort eingestellt wird. Der pH-Wert der Lösung soll nach dem Kochen 1-2 betragen. Ist dies nicht der Fall, so ist der pH-Wert mit Salzsäure einzustellen.

(3) Nach dem Abkühlen werden die Proben in Meßkolben, Nenngröße 100 ml, überführt, mit 2 ml Diphenylcarbazidlösung versetzt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach 15 Minuten ist die Extinktion bei einer Wellenlänge von 540 nm gegen die Blindprobe zu messen.

(4) Die Kalibrierung ist mindestens in Doppelbestimmung durchzuführen. In der Kalibrierungskurve wird die Extinktion als Funktion der Konzentration dargestellt.

5.2 Aufstellen einer Bezugskurve ohne Berücksichtigung reduzierender Substanzen

(1) In Weithalskolben werden 0,5 ml, 1,0 ml, 1,5 ml, 2,0 ml, 3,0 ml und 4,0 ml der Chrom(VI)-Standardlösung pipettiert. Dies entspricht 2,5 µg, 5,0 µg, 7,5 µg, 10,0 µg und 20 µg Chrom. Ein weiterer Kolben wird für die Blindprobe verwendet.

(2) Die Lösungen werden mit etwa 40 ml Wasser verdünnt. Man setzt 2 ml Salzsäurelösung zu. Der pH-Wert der Lösung soll 1-2 betragen. Ist dies nicht der Fall, so ist der pH-Wert mit Salzsäure einzustellen.

(3) Die Proben werden in Meßkolben, Nenngröße 100 ml, überführt, mit 2 ml Diphenylcarbazidlösung versetzt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach 15 Minuten ist die Extinktion bei einer Wellenlänge von 540 nm gegen die Blindprobe zu messen.

(4) Die Kalibrierung ist mindestens in Doppelbestimmung durchzuführen. In der

Kalibrierungskurve wird die Extinktion als Funktion der Konzentration dargestellt.

6 Probenaufbereitung und Analyse

(1) 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 Minute intensiv gerührt oder geschüttelt. Die Wassermenge kann bei Erfordernis variiert werden. Unmittelbar nach Ablauf der 15 Minuten wird die Suspension ohne Nachwaschen durch eine trockene 125 ml Glasfritte der Porosität 3 in eine trockene Absaugflasche abgesaugt. Von dem Filtrat werden 20 ml abpipettiert und, wie bei der Kalibrierung (siehe 5. Aufstellung einer Bezugskurve) beschrieben, aufgearbeitet. Weist das Filtrat eine starke Gelbfärbung auf, so ist ein geringeres Volumen zu entnehmen.

(2) Zeigen die Proben nach der Aufarbeitung eine Trübung, so ist vor der Extinktionsmessung eine Filtration durchzuführen.

7 Auswertung

Aus der Kalibrierungskurve werden für die Extinktionswerte die entsprechenden Chrom(VI)-Werte abgelesen. Die Umrechnung in ppm erfolgt durch die Formel:

$$K = \frac{C \cdot V_1}{M \cdot V_2}$$

K = Konzentration von Chrom(VI) in ppm

C = Konzentration von Chrom(VI) in µg in der Probe

V_1 = Eluationsvolumen

V_2 = entnommenes Volumen

M = Masse des eluierten Rohstoffes in g

Literatur

- 1) Veröffentlichung der dänischen Gewerbeaufsichtsverwaltung vom 28.11.1983
- 2) Regierungsbeschluß in Finnland über den Chromatgehalt von Bau- und Maurerzement vom Juli 1986
- 3) Vorschriften zum Thema: Wasserlösliche Chromsalze im Zement. Festgelegt am 23.10.1987 vom Amt für Arbeitsschutz in Norwegen.
- 4) Vorschriften der Staatlichen Chemikalieninspektion über Chrombestandteile in Zement. Reichsgesetzblatt der Staatlichen Schwedischen Chemikalieninspektion vom 15.3.1989

