



Sachstandsbericht

Fassung vom 05.01.99

Die Bedeutung des Chromates in Zementen und zementhaltigen Zubereitungen

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Chrom im Zementklinker	3
2. Nachweis von Chrom(III) und Chrom(VI) in Rohstoffen, Klinker, Zement und zementhaltigen Zubereitungen	6
3. Gesundheitsrisiko durch chromathaltige Zemente und Zubereitungen	8
3.1 Definitionen zur zementbedingten Berufskrankheit	8
3.2 Ursachen der Zementdermatitis	10
3.3 Verlauf der Sensibilisierung	13
3.4 Häufigkeit und Verbreitung der Chromaterkrankungen	15
3.5 Hypersensitivität, Schwellenwerte und allergische Erkrankung	21
3.6 Chromatekzeme und Gesundung	24
3.7 Arbeitsmedizinische Erfahrungen mit chromatreduziertem Zement	25
3.8 Wirksamkeit prophylaktischer Maßnahmen	30
3.9 Toxizität und Karzinogenität von Chromat und Zement	31
4. Möglichkeiten der Reduktion von Chrom(VI) zu Chrom(III)	33
4.1 Herstellungsprozeß	33
4.2 Verwendung mehrerer Hauptbestandteile	35
4.3 Reduktionsmittel	35
4.4 Ausfällung	38
4.5 Patente	38
5. Chromatreduzierter Zement durch Einsatz von Eisen(II)-sulfat	41
5.1 Eisen(II)-sulfat	41
5.2 Auswirkungen auf Zement- und Betoneigenschaften	44

5.3	Zugabe zum Zement	46
5.4	Lagerstabilität im Silo und Zementsack	47
5.5	Patentlage	48
5.6	Empfehlungen und Erfahrungen zu Chromatreduzierung mit Eisen(II)-sulfat in der Fachliteratur	50
5.7	Erfahrungen mit dem Eisen(II)-sulfat-Zusatz in Deutschland	52
5.8	Kosten	54
6.	Situation und Gesetzgebung in anderen Ländern	55
7.	Situation und Diskussion in Deutschland	57
9.	Zusammenfassung	62
	Tabellarische Auflistung der Literaturaussagen zur Verbreitung von Chromatdermatitis	66
	Literaturverzeichnis	69
	Anhang:	77
	A: Sicherheitsdatenblatt für Eisen(II)-sulfat	
	B: Betriebsanweisung für den Umgang mit Eisen(II)-sulfat	

1. Chrom im Zementklinker

Chrom kann als neutrales Element und in ein-, drei-, vier-, fünf- oder sechswertiger Form in Verbindungen auftreten. Wird nicht näher differenziert, spricht man im allgemeinen von Chrom oder Gesamtchrom. Gesamtchromgehalte in Zementklinkern variieren in einem großen Rahmen. Die gemessenen Werte liegen in der Regel zwischen 20 und 100 ppm (Pis 66), teilweise aber bis zu 200 ppm (Iml 87, Fre 72). Der Anteil an Chrom im Zementklinker beträgt also weniger als 0,02 Gew.%. Chrom zählt daher zu den Spurenelementen.

Das Chrom im Zementklinker stammt überwiegend aus den Rohstoffen. Kalkstein enthält üblicherweise weniger Chrom als die tonhaltigen Komponenten. Je nach Lagerstätte liegen unterschiedliche Gehalte vor. Die nachfolgende Tafel 1 faßt unterschiedliche Angaben zu Chromgehalten in den Einsatzstoffen zusammen.

Tafel 1: Chromgehalte in Einsatzstoffen zur Zementklinkerherstellung

Rohstoff	Cr [ppm] (FIZ 98)	Cr [ppm] (Bha 93)
Kalkstein	18 - 21	1,2 - 16
Ton, Kalkmergel, Sand	18 – 98	90 - 109
Asche, Kohle	bis 170	5 - 80

Anteile zu einem Chromeintrag in den Zement aus der Ofenausmauerung und den Mahlaggregaten sind in der Literatur unterschiedlich gewichtet (Iml 87, Sol 82, Gaw 84, Szc 88). Nach Pisters spielen die geringen nachweisbaren Einträge keine nennenswerte Rolle (Pis 66).

Imlach berechnete aus dem Verschleiß chromhaltiger Feuerfeststeine einen Chromeintrag von bis zu 14 ppm in den Klinker. Durch den Einsatz neuerer, chromfreier basischer Periklas-Spinellsteine in den letzten Jahren, wird dem erfolgreich entgegengesteuert und der Gesamtchromgehalt nicht erhöht (Iml 87).

Die Mahlaggregate der Rohmühlen bestehen häufig aus chromlegierten Stählen. Durch deren Verschleiß ist ebenfalls ein Chromeintrag gegeben. Wenn auch gering, so liegen die berechneten Anteile zwischen 2 und 14 ppm. Unterschiede ergeben sich aus den verwendeten Stahlsorten (lml 87, Kle 92).

Chrom liegt in den Rohmaterialien überwiegend dreiwertig vor. Nach gängiger Auffassung kommt es beim Brennen des Zementklinkers aufgrund des Sauerstoffgehaltes in der Ofenatmosphäre zur Oxidation zum sechswertigen Chrom (Chrom(VI)), welches in Bindung mit Sauerstoff (CrO_4^{2-}) als Chromat bezeichnet wird. Bei der üblichen oxidierenden Ofenfahrweise ist diese Konvertierung nahezu vollständig, so daß Chrom im Klinker fast ausschließlich als Chromat vorliegt (Pis 66, Rei 80). Glasser besagt hingegen, daß Chrom im Klinker insbesondere in den vier- und fünfwertigen Oxidationsstufen vorliegt. Chrom (VI) entsteht erst bei Kontakt mit Wasser durch Disproportionierungsreaktion von Chrom(V) bzw. Chrom(IV) zu Chrom(III) und Chrom(VI) (Gla 98). Mit Alkalien liegt Chrom beispielsweise in $(\text{K}, \text{Na})_3\text{CrO}_8$ in fünfwertiger Form vor.

Aus Sicht des Arbeitsschutzes ist bei der Verarbeitung von Zement allein der in Wasser in Lösung gehende Anteil des sechswertigen Chroms $\{\text{Chrom(VI)}_{\text{w.l.}}\}$ von Bedeutung. Bei Kontakt mit Haut, werden Chrom(VI)-Ionen resorbiert. In Folge dessen können sich Sensibilisierungen ergeben, die im Erscheinungsbild bis hin zur Chromatekzembildung reichen.

Vom Gesamtchromgehalt des Klinkers sind durchschnittlich nur ca. 20% wasserlöslich (Pis 66). Andere Angaben variieren im Bereich von 2 - 40%. Der Anteil an wasserlöslichem Chromat hängt unter anderem stark von den vorhandenen Alkalien ab (Fre 73b).

Die folgende Tafel gibt Auskunft über die in der Literatur angegebenen Gesamtchrom- und wasserlöslichen Chrom(VI)-Gehalte in Zementen.

Tafel 2: Chrom(VI)-Gehalte in Zementen unterschiedlicher Herkunft

Land	Gesamtchrom [ppm]	Chrom(VI) _{w.l.} [ppm]	Anzahl der jeweils untersuchten Zemente	Quelle
Australien	49 - 112	0,2 - 8,1	8	Tan 93
Australien	65 - 235	1 - 18,5	24	EII 86
Dänemark	35 - 60	1 - 5	5	Fre 72
DDR	k.A.	0,4 - 24	14	Rei 80
Deutschland	20 - 100	1 - 30	300	Pis 66
Deutschland	k.A.	2 - 27	56	Rüh 94
Deutschland	k.A.	2 - 35	139	Ker 94
England	57 - 80	3 - 4	3	Fre 72
Finnland	48 - 80	5 - 17	4	Fre 72
Frankreich	57 - 102	1 - 9	15	Fre 72
Polen	bis 135	1 - 30	k.A.	Szc 88
Norwegen	42 - 173	6 - 40	3	Fre 72
Schweden	38 - 173	2 - 15	8	Fre 72
Schweden	k.A.	0 - 20	8	Wah 77
Schweiz	k.A.	4 - 25	19	Ver 86
Singapur	k.A.	3,6 - 17,7	6	Goh 86
Spanien	20 - 110	0,9 - 7,8	20	Fri 95
USA	5 - 124	0 - 5,2	42	Per 74
USA, Kanada	28 - 60	0 - 7	100	Del 92, Den 54

Geringe Chrom(VI)-Gehalte finden sich danach vorwiegend in Nordamerika. Als Ursache kommen niedrige Chromgehalte der eingesetzten Rohstoffe in Betracht.

In Europa liegt die Bandbreite für wasserlösliches Chrom(VI) nahezu überall zwischen 1 und 30 ppm. Im Vergleich zu CEM I-Zementen, haben CEM II- und CEM III- Zemente im allgemeinen geringere Chrom(VI)-Gehalte.

2. Nachweis von Chrom(III) und Chrom(VI) in Rohstoffen, Klinker, Zement und zementhaltigen Zubereitungen

Direkte Methoden

Direkte Techniken zur Bestimmung der verschiedenen Oxidationsstufen von Chrom in Klinker werden selten angewendet. Als geeignet haben sich die optische Spektroskopie und die Elektronenspinresonanz herausgestellt (Joh 72). Mit Elektronenmikroanalyse (Hor 71) und Elektronenmikroskopie (Lon 68) lassen sich nur qualitative Aussagen zur Chromverteilung treffen.

Indirekte Methoden

Zur indirekten Bestimmung von Chrom oder Chromverbindungen sind in der Literatur diverse Methoden beschrieben. Hierzu gehören beispielsweise die Potentiometrie (Mar 77), Atom-Absorptions-Spektroskopie (Got 76) und Polarographie (Moc 85). Auch eine ionenchromatographische Bestimmung ist möglich (Was 98).

Die gebräuchlichste Technik ist jedoch die spektrophotometrische Bestimmung von 1, 5-Diphenylcarbazon, welches in wässriger Lösung mit Chrom(III) einen rotvioletten Komplex bildet. Das Carbazon entsteht durch Oxidation aus Diphenylcarbazid indem Chrom(VI) zu Chrom(III) reduziert wird. Diese Methode ist vielfach in ihren verschiedenen Variationen beschrieben und angewandt worden (Fri 94, Kat 86, Rei 85, Bha 93, Del 92). Die skandinavischen Länder benutzen sie als Standardmethode, unter folgenden Bezeichnungen: Dänemark:

"DS 1020", Finnland: "SFS 5183". In Australien (Aus 93) und den USA "EPA SW 846" Methode 7196 für Zementleim und Methode 1311 für Zuschläge und ausgehärteten Zement (Tur 93) ist die Technik ebenfalls gängig. In Deutschland ist sie in der TRGS 613 beschrieben (Ker 94) und wird in vielen Laboratorien angewandt. Das Verfahren ist nach der Arbeitsvorschrift für Chromatgehalte von 0,5 bis 4 µg/g (ppm) geeignet (Was 98).

Auf der rotvioletten Komplexbildung beruhen auch zwei Methoden, die von der Fa. Merck als Schnelltest¹ angeboten werden:

Der *Reflectoquant[®] Chromat-Test* beruht auf einer quantitativen reflektometrischen Chromatbestimmung. Er ist anwendbar auf Lösungskonzentrationen zwischen 0,45 und 20 mg Cr(VI)/l. Für diesen Test benötigt man neben Teststäbchen auch ein Reflektometer. Dadurch ist die Methode für den vor Ort Einsatz umständlicher als der zweite angebotene Schnelltest.

Es handelt sich hierbei um einen Nachweis und eine halbquantitative Bestimmung von Chromationen mit *Merckoquant[®] 1.10012.001*. Gefärbte Teststäbchen werden mit einer Farbskala verglichen. Die Farbskala deckt einen Konzentrationsbereich von 1,4 bis 13,5 mg Cr(VI)/l ab. Die GISBAU hat diesen Test in Zusammenarbeit mit dem BIA für die Ermittlung des Chrom(VI)_{w.i.-} Gehaltes von Zementen derart angepaßt, daß eine Differenzierung von Zementen in chromatarm und chromathaltig im Sinne der TRGS 613 möglich ist (Gis 98). Untersuchungen des Heidelberger Technologiezentrums zeigen hingegen keine verlässlichen Prüfergebnisse mit den Schnellverfahren. Denn hierbei erfolgt in der Regel keine repräsentative Probenahme des Zementes und keine präzise Durchführung des Eluiervorganges, sondern eine Untersuchung einer willkürlichen „Blutwasser“-Probe (Hei 98).

Probleme

Schwierigkeiten macht bislang die Bestimmung des wasserlöslichen Chrom(VI) aus zementhaltigen Zubereitungen, z.B. Putzen, Kleber und Mörtel. Hier liegen neben dem Zement eine Vielzahl anorganischer und organischer Verbindungen

¹ Die beiden Tests gehören zur Palette der analytischen Fertigtests und sind für die mobile Analytik von Wässern konzipiert.

vor, die zu schwer beseitigbaren Trübungen führen und die photometrische Chrom(VI)-Bestimmung erschweren. In Dänemark hat man zur korrekten Analyse solcher Zubereitungen noch keine geeignete Methode vorschlagen können (Jus 98). Im FIZ sowie am BIA wird derzeit das übliche spektrophotometrische Verfahren soweit modifiziert, daß trotz der Schwierigkeiten belastbare Meßergebnisse erzielt werden können. Hierzu wird der größte Teil der Trübung herauszentrifugiert. Die Resttrübung wird danach mittels einer Trübungsblindwert-Korrektur berücksichtigt (Was 98). Ein sicherer Nachweis an zementhaltigen Zubereitungen wird daher nur mit dieser arbeitsintensiveren Methode und nicht mit den o.g. Schnelltests möglich sein.

3. Gesundheitsrisiko durch chromathaltige Zemente und Zubereitungen

3.1 Definitionen zur zementbedingten Berufskrankheit

Unter einer Dermatitis versteht man eine Hautkrankheit. Wird diese berufsbedingt durch den Umgang mit Arbeitsstoffen, Chemikalien oder Materialien ausgelöst, spricht man von einer berufsbedingten Kontaktdermatitis². Als Krankheitsbild treten primär Hautekzeme auf, deshalb wird in der Arbeitsmedizin auch der Begriff Berufsekzem verwendet. Medizinisch spricht man von epidermalen Intoleranzreaktionen und bei den Symptomen von Primär- und Sekundäreffloreszenzen (Tro 90).

Treten diese Ekzeme bei Arbeitern im Bereich der Bauwirtschaft durch Kontakt mit Zement oder zementhaltigen Produkten auf, so spricht man von Zementekzemen und nennt die Krankheit Zementdermatitis oder auch Maurerkärtze.

Ist Chrom oder Chromat der krankheitsauslösende Stoff, wird unabhängig von der Branche der Begriff Chromatdermatitis verwendet.

² Zur Terminologie von Kontaktdermatitis siehe Wil 70.

Medizinisch unterscheidet man bei der Zementdermatitis zwischen irritativen (toxischen) und allergischen Krankheitsverläufen:

- Irritative, d.h. reizende Ekzeme werden durch die Alkalität des Zements, durch eine Austrocknung der Haut und durch den mechanischen Angriff der Zement- und Zuschlagpartikel hervorgerufen. Diese Variante tritt unabhängig vom Chromatgehalt auf. Es handelt sich daher nicht um Chromatekzeme.
- In Fällen allergischer Zementekzeme besteht eine Hypersensibilisierung gegenüber Chrom. Der Krankheitsverlauf ist chronisch, d.h. die Ekzeme tauchen andauernd oder wiederkehrend auf. Ekzeme können bei einer allergischen Reaktion auch an Körperstellen auftreten, die keinen Hautkontakt mit dem auslösenden Stoff hatten. Neben dem äußerlich einwirkenden Chrom sind für die Ausbildung der Allergie auch Individualfaktoren von großer Bedeutung. Besteht eine stark anlagenbedingte Überempfindlichkeit³, so spricht man auch von atopischer Erkrankung. Je nach Einzelfall, überwiegen als Krankheitsauslöser die Individualfaktoren oder die äußere Einwirkung von Chrom(VI).

Allergien sind Ausdruck einer gestörten immunologischen Auseinandersetzung des Organismus mit einer körperfremden Substanz. Bei einer vorhandenen Hypersensibilisierung werden in überzogener Weise Antikörper gebildet. Es besteht eine Hypersensitivität, d.h. Überempfindlichkeit gegenüber dem allergieauslösenden Stoff. In der deutschsprachigen Literatur wird meist nur von Sensibilisierung und Sensitivität gesprochen, der Präfix "Hyper" wird weggelassen.

Im Falle allergischer Zementdermatitis kommt es durch Kontakt zu feuchtem, chromathaltigem Zement oder Zementprodukten zu einer Sensibilisierung und folglich dem Ausbruch der Krankheit. Das Vorhandensein von Chromat ist der primäre Auslöser. Durch eine vorhandene irritative Schädigung der

³ Die atopische Veranlagung ist häufig schon im Kindesalter, also weit vor einer Berufstätigkeiterkennbar

Hautkontaktstellen wird die allergische Reaktion jedoch beschleunigt. In diesem Fall ist die Haut für das Chromat durchlässiger geworden und die mengenmäßige Exposition erhöht sich. Der allergische ist meist heftiger als der rein irritative Krankheitsverlauf. Neben den betroffenen Händen können auch Bereiche der Vorderarme, der Füße, des Gesichtes und des Rumpfes betroffen sein.

In der Fachliteratur ist umstritten, daß durch Chromat allergische Kontaktzeme hervorgerufen werden können. Allerdings ist eine Unterscheidung zwischen allergischen, atopischen und irritativen Krankheitsverläufen nicht immer eindeutig und wird auch nicht in allen Studien vorgenommen. Eine atopisch allergische Erkrankung ist nur durch die medizinische und persönliche Vorgeschichte des Arbeiters gegenüber einer berufbedingt allergischen Erkrankung zu unterscheiden. Deshalb wird häufig nur zwischen irritativen und allergischen Fällen differenziert.

Im folgenden sollen die gängigen und in der Fachliteratur vorkommenden Aussagen zu allergischen Zementekzemen aufgelistet, verglichen und durchleuchtet werden. Dazu werden in jedem Abschnitt zuerst chronologisch die Aussagen der in der Literatur vorhandenen Untersuchungen aufgeführt und danach jeweils gemeinsam am Ende in einer Quintessenz gebündelt.

3.2 Ursachen der Zementdermatitis

Chronologie

Mar 08: 1908 wurden die ersten Fälle von Zementekzemen seit der Einführung des modernen Portlandzementes geschildert. Diese traten bei Bauarbeitern der Pariser Metro auf (Mar 08). In den folgenden Jahren wurde die Maurerkrätze den irritativen Eigenschaften (alkalisch, hygroskopisch, abrasiv) des Zements zugesprochen.

Jae 50: Erstmals von Jaeger und Pelloni wurde 1949 die Vermutung geäußert, daß Zementekzeme durch Chromatsalze hervorgerufen werden (Jae 50).

Mie 55: Die Empfindlichkeit der Haut gegenüber alkalischen Chromatlösungen ist deutlich größer als gegen neutrale oder saure Lösungen, dadurch tritt im alkalischen Milieu des Zements beschleunigt eine Sensibilisierung ein (Mie 55).

Mal 63: Chrom(VI)-Verbindungen dringen wesentlich leichter in die Haut ein als Chrom(III)-Verbindungen (Mal 63, Mal 64). Chrom(VI)-Ionen werden dort durch Aminosäuren wie z.B. Methionin oder Cystein, aber auch von Glutathion zu dreiwertigen Chromionen reduziert. Dieses, sogenannte, Hapten verbindet sich dann mit Proteinen der Haut zu den eigentlichen Allergenen (Sam 64, Sam 69, She 76, Cav 95).

Fre 73: Da Chrom(III)-Verbindungen in einer Mischung aus alkalischem Zement und Wasser nicht oder kaum löslich sind, ist nicht Chrom als solches, sondern das in wässriger Lösung sich befindliche Chrom(VI) Krankheitsauslöser. In anderen Arbeitsbereichen, z. B. beim Umgang mit Leder, können allerdings auch Chrom(III)-Verbindungen Allergien auslösen. Von metallischem Chrom ausgehend sind keine Allergien bekannt (Fre 73b, Fre 79).

Avn 83: Hypersensitivität zu Kobalt oder Gummi ist bei Chromat sensitiven Arbeitern wesentlich häufiger anzutreffen als bei nicht sensitiven Arbeitern (Avn 83, Hov 70, Fre 66, Fre 78).

Avn 83: Bei Arbeitern in Zementfabriken, die gewöhnlich nur mit trockenem Zement in Berührung kommen, ist die Erkrankungsrate gegenüber der Normalbevölkerung nicht erhöht (Fre 79). Berufsgruppen mit einem häufigen und intensiveren Kontakt zu feuchten, zementhaltigen, damit auch chromathaltigen, Baustoffen zeigen eine erhöhte Sensitivität gegenüber Chrom(VI) (Avn 83).

Bur 83: Allergische Zementdermatitis beruht auf dem fortdauernden Hautkontakt mit im wäßrigen Medium gelösten Chrom(VI) aus Zement sowie einer vorangehenden irritativen Einwirkung durch Zement selber (Bur 83).

LüC 88: Lück berichtet über einen Fall eines Betonarbeiters, der nur mit chromatreduziertem Zement in Kontakt kam und bei dem sich dennoch Chromatekzeme bildeten. Ursache war wahrscheinlich der parallele Kontakt zu chromathaltigem Epoxyharz-Kleber am Arbeitsplatz (LüC 88).

Tro 90: Atopisch allergische Ekzeme in der Kindheit sowie veranlagungsbedingte (endogene) Faktoren spielen bei der Ausbildung von Handekzemen eine weitere wichtige Rolle (Tro 90, Rie 91, Nil 85, Rys 85, Med 90, Wal 91a).

Gei 95: Ausgehärteter Zement gilt als dermatologisch unbedenklich, sowohl was irritative als auch was allergische Eigenschaften angeht (Gei 95a).

Quintessenz

Wasserlösliches Chrom(VI) ist Auslöser der allergischen Zementdermatitis. Als kontaktekzematöse Krankheit bedarf es eines fortgesetzten Hautkontakts. Beschleunigt wird ein Ausbruch zum einen durch endogene Faktoren und zum anderen durch das alkalische, irritative Milieu des Zementleims.

Begleitende Faktoren spielen oftmals eine wichtige Rolle und können das eigentliche allergische Krankheitsproblem verstärken und beschleunigen. So sind Probanden mit Ekzemen häufig gegen mehrere Stoffe sensibilisiert. Eine Trennung der Ursachen und eine Zuordnung zum dominanten Allergen ist nur schwierig möglich.

3.3 Verlauf der Sensibilisierung

Chronologie

Mie 55: Miescher untersuchte Patienten mit Zementekzemen aus dem Maurerberuf. Auf Chromat allergisch reagierende Probanden waren zum Zeitpunkt der Untersuchung 2 bis 30 Jahre, durchschnittlich 11,5 Jahre, in ihrem Beruf tätig. Der Patient mit der kräftigsten Reaktion war dagegen erst 4 Jahre beschäftigt (Mie 55).

Hov 70: Aus Untersuchungen an norwegischen Bauarbeitern folgerte Hovding einen Zusammenhang zwischen Zement - Expositionsdauer und der Häufigkeit auftretender Chromatdermatitis (Hov 70).

Fre 79: Eine Sensibilisierung erfolgt langsam und führt gewöhnlich nach 20-30 Jahren zur Ausbildung allergischer Zementekzeme. Besteht gleichzeitig Kontakt zu anderen sensibilisierend wirkenden Stoffen, wie z.B. chromathaltigen Ölen, so kann eine Allergie auch in wenigen Monaten ausgelöst werden (Fre 79, Fre 75).

Coe 84: Bei jungen niederländischen Bauarbeitern, die erst 1-2 Jahre exponiert tätig waren, lag die Erkrankungsrate deutlich unter dem Durchschnitt der länger Beschäftigten (Coe 84).

Free 86: In Australien erkrankte Bauarbeiter hatten ein Durchschnittsalter von 38 Jahren und waren im Mittel ca. 20 Jahre im Baustellenbereich tätig (Free 86).

Rüp 87: Die Ausbildung einer Sensibilisierung erfolgt durch die integrale Einwirkung von Zement, bzw. Chrom(VI). Neben der Expositionskonzentration spielt die Expositionszeit eine entscheidende Rolle. Insgesamt kann der Zeitraum Jahre bis Jahrzehnte betragen (Rüp 87).

Lüc 88: Von 28 an Chromatdermatitis erkrankten Arbeitern aus dem Bereich der Betonfertigteileherstellung hatte sich bei der Hälfte die Krankheit im

Alter zwischen 18 und 25 Jahren herausgebildet (LüC 88).

War 89: Im Vergleich zu anderen Branchen und Allergenen ist im Baugewerbe die mittlere Einwirkzeit bei Kontaktezemen durch Chromat sehr lang. Sie beträgt 13,3 Jahre (War 89).

Bru 90: Bruze berichtet von einem 18 und einem 19jährigen Bauarbeiter, die innerhalb ihres ersten Berufsjahres allergische Zementdermatitis bekamen (Bru 90a).

Hal 92: Die an Chromatezemen erkrankten Bauarbeiter waren bei Ausbruch der Krankheit in 48% der Fälle weniger als 5 Jahre und in 26% der Fälle weniger als ein Jahr beschäftigt (Hal 92).

Irv 94: Zweidrittel der auf Chromat allergisch reagierenden Arbeiter hatte schon mehr als 10 Jahre Umgang mit Zement. 25% arbeiteten erst weniger als 2 Jahre mit Zement und ein 19 Jähriger sogar erst weniger als 2 Monate (Irv 94).

Con 95: Nach 2 bis 10 Jahren Berufstätigkeit war bei 30% der untersuchten Erkrankten die Sensibilisierung eingetreten (Con 95).

Hov 70: Ohne das es bis dato zu einer Ausbildung von Zementekzemen kam, konnte bei einigen Arbeitern eine Sensibilisierung gegenüber Chromat festgestellt werden (Hov 70, Avn 91).

Quintessenz

Eine Sensibilisierung ist abhängig von der Menge und der Dauer der Exposition, also von der Konzentration des wasserlöslichen Chromats und der Dauer des Kontakts damit. Im Durchschnitt kommt es erst nach einigen Jahren, meist 10 -20 Jahren, zur allergischen Krankheit. Doch vielfach wird auch von Erkrankten berichtet, bei denen der Ausbruch schon wenige Monate bis wenige Jahre nach Berufsbeginn eingetreten ist. Der Anteil solcher Fälle liegt bei

wenigen Prozent. Ursache hierfür sind die schon weiter vorne erwähnten endogenen Veranlagungen (Atopiker) oder nicht erkannte coallergene Faktoren. Atopische Menschen sollten sich daher vor einer Berufswahl von Arbeitsmedizinern beraten lassen.

3.4 Häufigkeit und Verbreitung der Chromaterkrankungen

Untersuchungen zur Häufigkeit und Verbreitung von allergischen Hauterkrankungen werden meistens mittels sogenannter Läppchentest⁴ durchgeführt. Hierbei handelt es sich um ein international übliches Verfahren zur Feststellung von Sensibilisierungen. Die Testsubstanzen werden auf kleinen Pflastern den Probanden auf die Haut aufgetragen. Nach definierten Zeiten, 24h, 48h, 72h und oder 96h wird der Sensibilisierungsgrad der Haut kontrolliert. Bei Patienten mit allergischen Chromatekzemen findet ein Vergleichstest mit Kaliumdichromatlösung statt. Es wird davon ausgegangen, daß der Läppchentest eine positive Hautreaktion auslöst. Eine Unterscheidung zwischen allergischen und irritativen Erkrankungen ist dadurch möglich, nicht aber zwischen berufsbedingt allergischen und atopisch allergischen Erkrankungen.

Chronologie

Zur Chronologie zugehörig, findet sich im Anhang eine Tafel mit Angaben zur statistischen Basis und zur Zielsetzung der einzelnen, aufgeführten Studien.

Mie 55: Erste Untersuchungen zur Rolle des Chromats bei handekzematischen Erkrankungen von Bauarbeitern finden sich bei Jaeger (Jae 50), Pirilä (Pir 54) und Miescher (Mie 55). In allen drei Arbeiten wurde der Zusammenhang zwischen Zementdermatitis und Chromatsensibilisierung mittels Läppchentest untersucht. Danach beträgt die Korrelation etwa 90%.

Hov 70: Hovding publizierte 1970 eine norwegische Studie, wonach 20 von 366 untersuchten Maurern und Maurerassistenten (5,5%) Zementekzeme

⁴ Läppchenprobe, diese wird im Englischen als „patch test“ bezeichnet

aufwiesen. Von diesen 20 Männern zeigten 85% eine positive Sensibilisierungsreaktion im Läppchentest gegenüber Chromat (Hov 70).

Per 74: In den USA lag bei Arbeitern mit Kontakt zu rohstoffbedingt chromatarmen Zement ($\text{Cr(VI)}_{\text{w.l.}} = 0,1 \text{ ppm}$) die Sensibilisierungsrate bei nur 1% gegenüber Chrom(VI), obwohl etwa 30% der untersuchten Arbeiter leichte irritative Zementekzeme aufwiesen (Per 74).

Fre 75: In einer 10 jährigen Studie untersuchte Fregert berufsbedingte Dermatitis in Schweden. Bei Männern im Baugewerbe lag in 80% der Erkrankungen eine Chromatallergie vor (Fre 75).

Cem 81: Eine Studie zur Chromatsensibilisierung bei Patienten einer Londoner Hautklinik ergab einen Anteil von 4 bis 5% chromatempfindlicher Patienten. Davon hatte die Hälfte Kontakt mit Zement. In anderen Ländern ergaben Untersuchungen Anteile an chromatempfindlichen Patienten von 6 bis 16% (Cem 81).

Pel 83: Eine finnische Studie zu Chromatsensibilisierung als Ursache von Hauterkrankungen ergab eine Verbreitungsrate von 6,8% bei den männlichen Probanden. Bezogen auf die Patienten aus dem Baubereich, lag dieser Anteil bei 15,5%, also deutlich erhöht. Wurden die Handekzeme der Probanden als berufsbedingt eingestuft, galt in 20% der Fälle Chromat als Allergieauslöser (Pel 83).

Coe 84: Eine Studie an 1700 niederländischen Bauarbeitern ergab eine Erkrankungsrate an Handekzemen von 7,8% (5,9% bei Technikern und 12,6% bei Maurern und Pflasterern). Mit 4% waren irritative Erkrankungen am häufigsten. Allergische Ekzeme wurden nur bei 1,4% der Probanden gefunden. In der Kontrollgruppe, bestehend aus anderen Berufsgruppen, lag die Erkrankungsrate mit 4,6% etwa ein Drittel niedriger. Im Vergleich zu anderen Studien konnte bei den unter-

suchten Maurern nur eine geringe Korrelation (24%) zwischen dem Auftreten von Handekzemen und positiven Chromat-Läppchentestergebnissen festgestellt werden. Chromatallergie war demnach nicht die häufigste Ursache für die aufgetretenen Ekzeme (Coe 84).

Free 86: Freeman erfaßte alle neu gemeldeten Fälle von Zementdermatitis in Australien innerhalb eines Jahres. Bezogen auf die Gesamtheit der im Baubereich Beschäftigten waren 0,012%, gleich 43 Arbeiter, betroffen (Free 86).

Rei 86: Reifenstein untersuchte Baubetriebe getrennt danach, ob sie über lange Jahre entweder chromatarmen (< 0,4 ppm Cr(VI)_{w.l.}) oder chromatreicher, üblichen (12-24 ppm Cr(VI)_{w.l.}) Zement eingesetzt hatten. Ausgehend von den exponierten Arbeitern und den daraus ermittelten berufsbedingten Chromatekzemerkrankungen folgert er, daß zumindest im Trend ein Zusammenhang zwischen Chromatgehalt, Expositionszeit und Erkrankungsrate besteht. Arbeiter mit Kontakt zum chromatarmen Zement erlitten nur zu 0,7% berufsbedingte Zementekzeme, bei üblichem Zement hingegen 11% (Rei 86).

Fär 86: Fär verglich die Häufigkeit chromatempfindlicher Patienten aus den Jahren 1975, 1980 und 1985 miteinander. Der Anteil fiel von etwa 9% auf 4 bzw. 7%. Diese Verringerung trat danach schon vor Einführung chromatreduzierten Zementes in Schweden auf (Fär 86).

Gei 87: Seit 1965 hat die absolute Zahl der Chromatallergiker im österreichischen Baugewerbe deutlich abgenommen. Die auf Chromat positiv reagierenden Beschäftigten des Baugewerbes machten 1985 nur noch 16,1% aus. 1965 lag der Anteil bei fast 40%. Als Grund wird eine verbesserte Arbeitshygiene angenommen (Gei 87).

Ipp 87: Ein Rückgang der berufsbedingten Chromatekzeme, auch in Ländern

ohne speziell chromatreduzierten Zement, wird in Verbindung gebracht mit der weitgehenden Mechanisierung der Maurertätigkeit. Fliesenleger hingegen sind weiterhin unverändert häufig betroffen (Ipp 87).

Med 90: Meding erstellte eine epidemiologische Studie zur Verbreitung von Handekzemen bei der arbeitenden Bevölkerung einer schwedischen Industriestadt. Er untersuchte, wieviel der Arbeiter innerhalb eines Jahres Handekzeme bekamen. Betonarbeiter (3,6%) und Arbeiter mit Kontakt zu Zement (7,1%) hatten danach nicht häufiger, sondern sogar seltener Handekzeme als andere Berufsgruppen. Der allgemeine Mittelwert lag bei 11,8%. (Med 90).

Hal 92: In Australien ist während der 80er Jahre die Zahl der pro Jahr neu an Chromatdermatitis Erkrankten nahezu unverändert geblieben. Die am häufigsten von der Krankheit betroffene Berufsgruppe ist die der Sackzement verarbeitenden Bauarbeiter (Hal 92).

Wal 91: Anhand von Läppchentests ist bei australischen Männern Chromat als häufigstes Allergen identifiziert worden. Dennoch überwiegen bei Kontaktdermatitis die irritativen Erkrankungen (Wal 91a,b).

Avn 89: Avnstorp untersuchte zuerst 1981 und dann 1987 dänische Arbeiter aus fünf Betonfertigteilfabriken. Alle Probanden hatten Kontakt zu feuchtem Zement. Der Anteil Arbeiter mit irritativen Zementekzemen veränderte sich innerhalb des Zeitraumes von 15,3 auf 10,9%. Aufgrund der beschränkten Probandenzahl ist die Verringerung aber statistisch nicht signifikant. Avnstorp spricht daher von keiner Veränderung des irritativen Erkrankungsrisikos. Der Anteil Arbeiter mit allergischen Zementekzemen verminderte sich im gleichen Zeitraum weit deutlicher, von 8,9 auf 1,3%. Dieser Rückgang ist statistisch signifikant (Avn 89a,b; Avn 91; Avn 93). In einer Kontrollgruppe, bestehend aus Arbeitern dieser Fabriken, die bei ihrer Tätigkeit keinen Kontakt zu feuchten Zement hatten, waren 1981 nur 1,3% von Chromatallergie betroffen

(Avn 89b).

Zac 96: Zachariae untersuchte ebenfalls in Dänemark, im Zeitraum zwischen 1989 und 1994, 4511 Patienten mit Hautekzemen. Nur einer aus dem Bereich des Baugewerbes erkrankte in dieser Periode berufsbedingt neu an Chromatekzemen. Der Anteil ist gegenüber früheren Studien stark verringert (Zac 96).

Con 95: Spanische Bauarbeiter mit berufsbedingter Kontaktdermatitis wurden mittels Läppchentest auf Allergien und auslösende Substanzen untersucht. Fast die Hälfte der Erkrankungen war allergischen Ursprungs. 42% der Patienten waren gegenüber Chromat sensibilisiert. 24% aller Patienten zeigten neben Chromat auch gegen ein oder mehrere weitere Allergene Sensibilisierungen (Con 95).

Irv 94: Zwischen 1990 und 1992 wurden in England 1138 Arbeiter, die am Eurotunnel mitarbeiteten, mittels Läppchentest auf Kontaktallergien untersucht. Auf die Gesamtheit der Beschäftigten bezogen zeigten 5,6% Symptome von berufsbedingter Dermatitis. Die Gruppe mit der höchsten Rate, die "Grouter" (Mörtelverarbeiter), waren zu 14% betroffen. Von den getesteten Groutern reagierten 58% sensiv auf Chromat (Irv 94). Der Autor vermerkt, daß durch die hohe Luftfeuchtigkeit und hohen Temperaturen beim Tunnelbau die Rahmenbedingungen für die Bildung von Kontaktdermatitis besonders günstig waren.

Cav 95: Eine umfangreiche Zusammenstellung zum generellen Auftreten von Chrom-Allergien in allen Berufsfeldern findet sich bei Cavalier (Cav 95).

Gei 95: Eine systematische Analyse von an Kontaktdermatitis erkrankten Arbeitern in Deutschland (Bearbeitungszeitraum 1989 bis 1993) wurde von Geier und Schnuch durchgeführt. Sie verglichen Beschäftigte aus dem Baugewerbe mit anderweitig beschäftigten Arbeitnehmern. Es überwiegen im Baugewerbe allergische (45,9%) vor irritativen (14,6%),

atopischen (10%) und sonstigen Formen. Allgemein sind 26,7% der Erkrankungen allergisch und 11,4% irritativ. Bei den Erkrankten aus dem Baugewerbe war die häufigste Kontaktallergie die gegen Chromat (32%). In anderen Berufszweigen ist eine Chromatallergie nur zu 7% maßgeblich (Gei 95b).

Rot 95: Die Häufigkeit berufsbedingter Handekzeme betrug 1986/1987 bei finnischen Bauarbeitern 6,8% und bei Beschäftigten der Betonfertigteileherstellung 8,9% (Rot 95, Rot 98).

Goh 96: In Singapur hat sich seit 1986 die Verbreitung von Chromatekzemen bei Bauarbeitern von 6,8 auf 2,7% verringert. Ursache soll die vermehrte Verwendung von Hochofenschlacke in Zement und dadurch verringerte Chrom(VI)-Gehalte sein (Goh 96).

Ols 98: Olsauszky vergleicht an Kontaktdermatitis erkrankte Patienten der Jahre 1982/83 mit denen aus 1992/93. Der Anteil chromatsensibilisierter Probanden ist bei den Männern mit 4,0% (82/83) gegenüber 4,25% (92/93) nahezu unverändert geblieben. Für England fordert der Autor daher die Einführung von chromatreduziertem Zement, um die Erkrankungsrate zukünftig zu senken (Ols 98).

Quintessenz

Es gibt eine Vielzahl von Untersuchungen. Die Patientenbasis ist jedoch jedesmal verschieden stark und auf unterschiedliche Berufsgruppen bezogen. Ebenso sind die angewandten Untersuchungsmethoden nicht einheitlich. Eine geschlossene Zusammenfassung der obigen Ergebnisse ist daher nicht möglich.

Allergische und irritative chromatekzematöse Erkrankungen gibt es in allen Ländern. Besonders betroffen sind Berufsgruppen aus dem Baugewerbe, speziell solche die Zement oder zementhaltige Zubereitungen von Hand verarbeiten. Der Anteil der chromatsensibilisierten, allergisch erkrankten

Arbeiter liegt zwischen 5 und 15%. Die Gruppe der irritativ Geschädigten wird sehr unterschiedlich, teils geringer und teils höher als der allergische Anteil, eingeschätzt. In der Durchschnittsbevölkerung ist der Anteil der Chromatallergiker halb so hoch wie im Baugewerbe.

3.5 Hypersensitivität, Schwellenwerte und allergische Erkrankung

Unter dem Schwellenwert versteht man die Grenzkonzentration an Chrom (VI) in einer wäßrigen Lösung, bei der sensibilisierte Personen gerade noch bzw. gerade nicht mehr eine Hautreaktion im Läppchentest zeigen. Man geht davon aus, daß bei Konzentrationen unterhalb des Schwellenwertes, auch bei fortlaufender Exposition, bei bereits sensibilisierten Personen keine Ekzeme gebildet werden. Ferner kann unterstellt werden, daß eine Sensibilisierung gesunder Personen deutlich weniger wahrscheinlich ist.

Standardmäßig werden Chromatallergien mit einer 0,5%igen Kaliumdichromatlösung im Läppchentest bestimmt. Für die Bestimmung einer Grenzkonzentration ist 0,5% Kaliumdichromat (entsprechend 1767 ppm Cr(VI)) viel zu hoch. Entsprechend wurden Tests mit verdünnten Kaliumdichromatlösungen oder direkt mit wäßrigen Zementauszügen durchgeführt.

Über die Untersuchung chromatsensibilisierter Personen liegen zahlreiche Berichte vor:

Chronologie:

Jae 50: Nach Untersuchungen von Jaeger und Pollani waren 30 von 32 an Zementekzemen erkrankter Bauarbeiter gegenüber Chromat im Läppchentest sensibilisiert (Jae 50).

Pir 54: Pirilä gibt eine Grenzkonzentration in der Testlösung von 0,001%, entsprechend 3,5 ppm Cr(VI) an (Pir 54).

Den 54: Denton zeigte, daß sowohl wäßrige Zementauszüge mit 7 ppm als auch 1,5 ppm Chrom(VI), bei einer sensibilisierten Person, noch positive

Reaktionen hervorrufen können. Andere Personen zeigten hingegen keine Reaktionen (Den 54).

Mie 55: Miescher bestimmte Chromat-Schwellenwerte bei Zementekzematikern mit reinen und mit alkalisch gepufferten (pH=12,5) Kaliumdichromatlösungen. Die gefundenen Reaktionsschwellenwerte sind im alkalisch gepufferten Fall durchweg niedriger, schwanken aber zwischen den Probanden um mehrere Größenordnungen. Zwischen 0,35 und 3,5 ppm $(\text{Cr(VI})_{\text{w.l.}}$ reagierten 3, zwischen 3,5 und 35 ppm 9 und bei größer 35 ppm 5 Probanden (Mie 55).

All 83: Allenby untersuchte 14 sensibilisierte Patienten, die aber nicht aus dem Baubereich kamen. Sechs hatten schon einmal zuvor Handekzeme. Im Läppchentest reagierten alle allergisch auf eine Chrom(VI)-Konzentration von 1770 ppm (0,5%ige Kaliumdichromatlösung). Bei 88,5 ppm war die Zahl der positiv reagierenden Probanden schon reduziert und bei 8,9 ppm zeigten nur noch 2 Patienten allergische Reaktionen. Für den empfindlichsten Probanden bestimmte Allenby den Schwellenwert zwischen 0,6 und 1,2 ppm (All 83).

Coe 84: Läppchentests an ekzematös erkrankten Personen ergaben keine gute Übereinstimmung zwischen Erkrankung und Chromatsensibilisierung. Nur bei 15% der im Baubereich Beschäftigten und 24% der Maurer und Pflasterer konnte eine positive Korrelation ermittelt werden (Coe 84).

Rüp 87: Zur Bestimmung der Chromat-Schwellenwertkonzentration kamen bei bekannten Allergikern im Läppchentest sowohl Kaliumdichromatlösung als auch Zementleim und wäßrige Auszüge von Zementsuspensionen zum Einsatz. Die direkte Testung von Zementleim und Zementen auf der Haut ist im Sinne des Läppchentests nicht geeignet⁵. Die Verwendung wäßriger Auszüge zeigte, daß bei Extrakten mit 2,1 und

⁵ Die effektive Einwirkungszeit des im Wasser gelösten Chromates ist deutlich zu kurz, da Chromat im Zementleim schon nach wenigen Minuten zu Chromatettringit reagiert.

4,8 ppm gelöstem Chrom(VI) noch vereinzelt schwach positive Hautreaktionen auftraten. Davon im Test betroffen war jeweils nur einer von 24 Probanden. Bei niedrigeren Konzentrationen (im Test 1,2 ppm Chrom(VI) und weniger) traten keine Reaktionen mehr auf (Rüp 87).

Bru 90: Bruze fand bei einem Chrom(VI)-Gehalt von 17,6 ppm im Läppchentest keine Reaktion mehr bei sensibilisierten Probanden (Bru 90b).

Rei 90: Aus seinen Untersuchungsergebnissen und theoretischen Überlegungen folgert Reifenstein, daß mit einer Chrom(VI)_{w.l.}-Konzentration von < 3 ppm im Zement schon ein wirksamer Beitrag für die Prophylaxe des Zementekzems geleistet werden kann (Rei 90).

Ful 93: Fullerton maß die Chromgehalte in der Haut im Normalfall und nach Penetration mit Zementleim. Lag der Gehalt an löslichem Chrom(VI) unter 3,3 ppm im Zementleim, so waren die gemessenen Chromgehalte in der Haut nicht signifikant verändert gegenüber dem Normalfall (Ful 93).

Ste 93: Eine ausführliche Studie zur Berechnung eines Schwellenwertes findet sich bei Stern. Er wertete zahlreiche individuelle Untersuchungen statistisch gemeinsam aus. Als Grenzwert für lösliches Chrom(VI) aus Portlandzement ermittelte er 10 ppm. Für diesen Wert liegt der Unsicherheitsfaktor bei 5 - 10%, d.h. dieser Anteil an sensibilisierten Personen kann auch bei Konzentrationen kleiner 10 ppm allergische Hautreaktionen zeigen (Ste 93).

Quintessenz

Bei Personen mit Hautekzemen wird mittels Läppchentest geprüft, ob diese Erkrankung allergisch auf Chromat zurückzuführen ist. Standardisiert wird hierzu eine 0,5%ige Kaliumdichromat Lösung in Petroleum verwendet. Gegenüber üblichen Chromatkonzentrationen in Zementleim bzw. Anmachwasser des Zements ist hier eine krasse Überhöhung vorhanden. Daher finden in

Testlösungen oft auch geringere Chromatkonzentrationen Verwendung.

Nicht bei allen Studien kann eine deutliche Korrelation zwischen Sensibilisierung und ekzematöser Erkrankung erzielt werden. Es gibt Fälle sogenannter latenter Allergie, bei denen eine Sensibilisierung, aber keine allergischen Erscheinungen festgestellt werden.

Testlösungen mit in der Praxis üblichen Cr(VI)-Konzentrationen werden verwendet, um zu ermitteln, welcher Chromatgehalt in einer wässrigen Lösung bei bereits sensibilisierten Personen – unter den Bedingungen des Läppchentests - gerade nicht mehr zu allergischen Hautreaktionen führt. Aus den vielen und unterschiedlichen Studien lässt sich jedoch kein einheitlicher, exakter Grenzwert folgern. Dazu ist der Schwellenwert zu stark von persönlichen, endogenen Faktoren abhängig. Als sinnvoller, möglichst allgemein gültiger Grenzwert wird 10 ppm Chrom(VI)_{w.l.} vorgeschlagen. Die unterschiedlichen Autoren leiten darüberhinaus – je nach zusätzlicher Sicherheit – einen geringeren Wert ab. Alle Grenzkonzentrationsbestimmungen wurden bei bereits sensibilisierten Personen durchgeführt. Daher lassen diese Grenzwerte nur Aussagen für Allergiker bei Exposition mit entsprechenden Chrom(VI)-Konzentrationen zu. Eine Sensibilisierungswahrscheinlichkeit gesunder Personen ist mit dieser Form von Untersuchungen nicht ableitbar. Dazu sind entsprechende Langzeituntersuchungen notwendig, die aber bisher noch nicht durchgeführt oder veröffentlicht wurden.

3.6 Chromatekzeme und Gesundung

Chronologie

Hun 60: 8 von 17 Maurern aus Genf gesundeten, obwohl sie ihren Beruf nicht aufgaben (Hun 60).

Hov 70: 4 von 15 kranken Maurern mit Ekzemen gesundeten nach 5 Jahren (Hov 70).

Tro 90: Obwohl Bauarbeiter mit Kontaktekzemen ihre berufliche Tätigkeit nicht

aufgaben, kam es nach Monaten und Jahren bei ständiger Allergenexposition zu einer deutlichen Abschwächung des Ekzembefundes, so daß die Patienten in ihrem Beruf verbleiben konnten. Dieses Phänomen wird als Abhärtungseffekt bezeichnet (Tro 90).

Avn 93: Die meisten der irritativ erkrankten Arbeiter waren 6 Jahre später wieder gesundet. Eine Prognose für allergisch Erkrankte ist deutlich schlechter (Avn 93).

Quintessenz

Der Krankheitsverlauf bei irritativen Zementekzemen ist im allgemeinen deutlich weniger heftig als bei allergischen Ekzemen. Die Chancen für eine Rückbildung und damit Gesundung des Patienten sind gut, sofern das irritativ, alkalische Milieu gemieden wird. Bei allergischen Ekzemen reicht allein die Meidung von Zementleim nicht aus, jeglicher Kontakt zu Chrom(VI) muß vermieden werden. Eine vollständige Gesundung tritt wesentlich seltener und langsamer auf. Bauarbeitern mit allergischer Zementdermatitis wird daher im allgemeinen geraten, den Beruf zu wechseln.

3.7 Arbeitsmedizinische Erfahrungen mit chromatreduziertem Zement

Im Falle chromatreduzierender Substanzen versucht man deren allergiemindernde Wirkung mittels Läppchentest zu untersuchen. Verwendet werden hierzu chromatreduzierte wäßrige Zementauszüge. Man vergleicht diese in ihrer sensibilisierenden Wirkung mit den entsprechenden Auszügen von unbehandelten Zementen.

Chronologie

Bur 69: Durch Beimischung von 0,3% Eisen(II)-sulfat zum Zement gelang es, dessen ekzematogene Wirkung - statistisch signifikant - bei 80% der Probanden abzuschwächen oder sogar aufzuheben (Bur 69, Bur 71).

Rüp 87: Wäßrige Auszüge von vier verschiedenen Zementen mit Chrom(VI)_{w.l.}-

Gehalten von 0,5 bis 37 ppm, wurden zur Bestimmung der Empfindlichkeitsreaktion chromatsensibilisierter Personen eingesetzt. Zum Vergleich wurden auch die wäßrigen Auszüge von zuvor mit Eisen(II)-sulfat reduzierten Zementen eingesetzt. Deren Chrom(VI)_{w.l.}-Gehalte betrugen 0,2 bis 0,4 ppm. "Es läßt sich schließen, daß sich wahrscheinlich durch Erniedrigung des Chromatgehaltes durch entsprechende Rohstoffauswahl und Zugabe von Eisen(II)-sulfat die Reaktion Chromatsensibilisierter vermindern wenn nicht gar verhindern läßt" (Rüp 87).

Bru 90: Ausgehend von einem wäßrigen Zementauszug mit 176 ppm Chrom(VI) wurde ein Vergleichstest unternommen. Der unbehandelte Auszug führte bei Chromatsensibilisierten Personen im Läppchentest zu allergischen Reaktionen. Mit Eisen(II)-sulfat versetzte Testlösung zeigte bei den Probanden keine oder keine eindeutig sensibilisierende Wirkung (Bru 90b).

Arbeitsmedizinische Untersuchungen an Arbeitern, die schon über mehrere Jahre mit chromatarmen bzw. chromatreduzierten Zementen gearbeitet hatten, gibt es bisher nur aus wenigen Ländern. Darunter speziell die skandinavischen Studien aus Dänemark und Finnland.

DDR

Reifenstein fand, daß das Berufskrankheits-Risiko bei der Verarbeitung von chromatarmen Zement deutlich verringert ist. Die Erkrankungsrate in Betrieben, die chromatarmen Zement verarbeiteten, lag bei 0,7%, und bei 11% in Betrieben, die Zement mit normalen Chromatgehalten einsetzten (Rei 86). Einen Rückgang der Neuzugänge allergischer Zementekzeme wurde auch in einem Betrieb festgestellt, der Anfang der 80er Jahre auf chromatarmen Zement umgestellt hatte. Lag die Rate zuvor bei 1,8 Fälle pro Jahr, so betrug sie nach Umstellung nur noch 0,4 Fälle pro Jahr (Rei 90).

Dänemark

Von Avnstorps gibt es 5 Veröffentlichungen, die alle auf Untersuchungen der Jahre 1981 und 1987 aufbauen. In seiner Dissertation (Avn 83) vergleicht er die Verbreitung von Chromatsensibilisierungen bei verschiedenen Berufsgruppen. In den beiden Arbeiten aus 1989 bezieht er sich auf Untersuchungen an Arbeitern aus Betonfertigteilefabriken (Avn 89a, Avn 89b). Arbeiter mit Kontakt zu feuchtem Zement waren stärker von allergischen Zementekzemen betroffen als solche ohne diesen Kontakt. Ein Vergleich zwischen 1981 und 1987 ergab eine drastische Verringerung der Fälle von allergischer Zementdermatitis. Die 1989 veröffentlichte Aussage, daß dieser Rückgang auf die zwischenzeitlich erfolgte Umstellung auf chromatreduzierten Zement zurückzuführen ist, relativierte Avnstorps 1991 (Avn 91). Seine geänderte Aussage lautet, allergische Zementekzeme können von der Konzentration des wasserlöslichen Chromats ("could depend") im Zement abhängen. 1993 erschien seine umfassendste Studie (Avn 93). Alle seine früheren Untersuchungen wurden darin zusammen analysiert und mit vielen anderen Veröffentlichungen verglichen. Die gültigen Aussagen Avnstorps findet man daher in seinen beiden letzten Arbeiten. Die Kernaussage aus 1989 ist danach nicht mehr haltbar. Dieser Punkt ist wichtig, da in vielen späteren Publikationen anderer Autoren, zum Thema Chromatekzeme, Avnstorps nur aus seinen früheren und nicht seinen späteren Arbeiten zitiert wird. Avnstorps zieht in seiner Studie des Jahres 1993 folgende Schlüsse:

- I. Bei Arbeitern mit Kontakt zu feuchtem Zement ist der Anteil an Chromat sensibilisierten höher (10,5%) als bei Arbeitern ohne diesen Kontakt (1,3%). Der Umgang mit Zement kann zu einer Sensibilisierung führen.
- II. Die Zahl an irritativen Zementekzemen Erkrankter ging von 15,8% (1981) auf 11,0% (1987) zurück. Der Rückgang ist statistisch nicht signifikant, da die statistische Unsicherheit etwa 2,5% beträgt. Irritative Erkrankungen sind nahezu unverändert vorzufinden. Deshalb spielen Unterschiede in den persönlichen Schutzmaßnahmen im Vergleich der beiden Studien keine Rolle.

III. Der Rückgang der Fälle mit allergischer Chromatdermatitis von 8,9% (1981) auf 1,3% (1987) ist statistisch signifikant. Chromatreduzierter Zement als Ursache hierfür kann nicht mit Sicherheit angenommen werden ("*It can not be proven from the current study that the decrease was a result of reducing the content of water soluble chromate in cement*"). Als mögliche Ursache kommt die unterschiedliche mittlere Expositionszeit der Testgruppen in Betracht. 1981 betrug diese 11,8 Jahre und 1987 7,6 Jahre.

IV. Avnstorps findet für den beobachteten Rückgang keine andere, schlüssige Erklärung und vermutet daher die Ursache in der Verwendung von chromatreduzierten Zementen.

Über eine geringe Rate neugebildeter Fälle chromatallergischer Zementekzeme seit 1981 berichtet auch Zachariae. Zwischen 1989 und 1994 wurden 4511 Personen untersucht. 34 hatten eine Chromatallergie, bei 10 Personen konnte diese auf Kontakt mit Zementprodukten zurückgeführt werden. Von diesen 10 Betroffenen waren 7 bereits vor 1981 sensibilisiert und zwei waren Hobby-Maurer. Bei nur einer Person hat sich seit 1981 berufsbedingt eine Allergie neu gebildet. Zachariae führt die geringe Zahl an Neuerkrankungen auf den in Dänemark gebräuchlichen chromatreduzierten Zement zurück (Zac 96). Die Anzahl der Personen in der Studie, die überhaupt berufsbedingt Kontakt zu Zement hatten, wird nicht erwähnt. Daher lassen sich aus seiner Arbeit keine Aussagen zur prozentualen Verbreitung der allergischen Fälle treffen. Die insgesamt sechs berufsbedingten Zementekzematiker stellen eine viel zu kleine Gruppe dar, um daraus statistisch relevante Aussagen ableiten zu können.

Finnland

Das finnische Register für berufsbedingte Krankheiten im Baugewerbe zeigt einen Rückgang der Fälle allergischer Chromatdermatitis. Zwischen 1978 und 1987 lag die jährliche Zahl der Neuzugänge bei 23 Fällen, zwischen 1988 und 1992 hingegen unter 14. Die entsprechenden Zahlen für irritative Neuerkrankungen sind über alle Jahre nahezu konstant geblieben, im Mittel bei 11,6

Fällen pro Jahr. Roto vermutet als Ursache für den Rückgang der allergischen Erkrankungen die Einführung chromatreduzierten Zements in Finnland seit Januar 1987. Mit seinen eigenen Untersuchungsergebnissen ist diese Vermutung nicht belegbar. Die von ihm durchgeführte Befragung von 1478 Arbeitern aus dem Baugewerbe erfolgte 1986. Läppchentests an 105 Arbeitern mit Hautekzemen erfolgten Anfang 1987. Beide Teile der Studie fanden damit vor Einführung chromatreduzierten Zements in Finnland statt. Als Ergebnis seiner Untersuchung, gibt Roto die Verbreitung allergischer und irritativer Zementekzeme bei Bauarbeitern (6,8%) und Arbeitern in der Betonfertigteilherstellung (8,9%), zum Zeitpunkt der Studie im Jahr 1986/87 an (Rot 95, Rot 98). Um einen Zusammenhang zwischen der Verwendung chromatreduzierten Zements und der Änderung in der Krankenstatistik bei Chromatekzemen zu sehen, fehlen bei Roto schlichtweg entsprechende Untersuchungen aus den Jahren nach 1987. Für den in der finnischen Krankenstatistik beobachteten Rückgang kommen nach Roto neben der Chromatreduzierung noch andere Faktoren als Ursache in Betracht. Möglich sind unterschiedliche Zahlen von exponierten Personen, veränderte Krankheitsabfragen oder allein eine geänderte Interpretationsweise von Läppchentestergebnissen zur Feststellung von Sensibilisierungen. Roto nennt selber den Fall, daß bei 12 der von ihm erneut getesteten Arbeitern, nur in 7 Fällen die ursprüngliche Diagnose Chromallergie bestätigt werden konnte "*we could not confirm the previously-diagnosed chromium allergy in 7 of the 12 re-tested workers*" (Rot 95).

Quintessenz

Läppchentests zeigen, daß mittels Eisen(II)-sulfat chromatreduzierte Testlösungen bei Chromatallergikern kein oder nur ein deutlich verringertes Hautekzem auslösendes Potential besitzen. Es fehlen bis jetzt praxisrelevante Studien, die statistisch gesichert die Wirksamkeit von Eisen(II)-sulfat für die Prophylaxe bei Chromatekzemen im Baubereich zeigen.

In Dänemark und Finnland hat man seit Einführung des chromatarmen Zementes einen deutlichen Rückgang an allergischen Zementekzemen

festgestellt. Es liegt eine zeitliche Korrelation mit der Einführung chromatreduzierter Zemente vor, allerdings lässt sich kein kausaler Zusammenhang herstellen. Andere Ursachen für die Abnahme der Erkrankungszahlen kommen ebenfalls in Betracht.

Vergleichbare Ergebnisse existieren aus der ehemaligen DDR. Reifenstein selber spricht nicht von gesicherten statistischen Ergebnissen, sondern von einem Trend, da das Untersuchungsmaterial zu gering ist. Ob ein Zement dabei aufgrund der Rohstoffe und des Herstellungsverfahrens oder durch Eisensulfatzugabe chromatreduziert und dadurch chromatarm ist, spielt für die in den Untersuchungen beobachtete Wirkung keine Rolle.

3.8 Wirksamkeit prophylaktischer Maßnahmen

Chronologie

Sam 62: Samitz testete ein Antichromatmittel, bestehend aus

Natriumpyrosulfit, Weinsäure, Glucose und Ammoniumchlorid. Eine solche Lösung kann prophylaktisch oder auch noch im Nachhinein auf die mit chromathaltigem Zement in Berührung gekommende Haut aufgetragen werden. Läppchentestergebnisse zeigen eine desensibilisierende Wirkung (Sam 62a, Sam 62b).

Amp 75: In einer Doppelblindstudie wurde eine Schutzsalbe (Ivosin) bei Zementarbeitern getestet. Es zeigte sich eine subjektive Zufriedenheit bei den Probanden mit wirkstoffhaltiger Salbe. Objektiv konnten nach 2 Monaten aber keine Unterschiede im Hautschutz festgestellt werden (Amp 75).

LüC 85: Arbeitshygienische Maßnahmen wie das Tragen chromatfreier Schutzhandschuhe und die Verwendung von Hautschutzsalben, zeigten nach Untersuchungen von Keucher nicht den erwarteten Erfolg (Keu 80). Dennoch forderte Lück in der ehemaligen DDR einen verbesserten individuellen Schutz durch Tragen von Handschuhen, Stiefel etc. (LüC 85).

Avn 91: Der Gebrauch von individuellen Schutzmaßnahmen, wie der von Handschuhen oder Hautschutzsalbe, zeigte im Rahmen der Untersuchungen keinen signifikanten Einfluß auf die Ausbildung irritativer Hautekzeme (Avn 91).

Aus 93: In Australien wird seitens der Arbeitsschutzbehörde großer Wert auf das Tragen der richtigen persönlichen Schutzkleidung sowie auf die Verwendung von Hautschutzsalben gelegt (Aus 93).

Quintessenz

Die Wirksamkeit von persönlichen Schutzmaßnahmen ist bei Dermatologen umstritten. Bei Verwendung von Schutzhandschuhen ist die Wahl einer geeigneten Sorte sehr wichtig. Lederhandschuhe können z.B. selber chromat-haltig sein. Sie sind zudem in der Regel flüssigkeitsdurchlässig und damit nicht als Schutzhandschuhe geeignet. Vorausgesetzt, eine richtige und dauernde Verwendung von Schutzkleidung findet statt, sollte zum einen der Kontakt mit dem allergenen Stoff vermieden bzw. gemindert werden, und zum anderen bei irritativen Ekzemen ein deutlicher Rückgang in der Krankheitsrate feststellbar sein. Durch eine verminderte irritative Vorschädigung, sollte wiederum eine allergische Ausbildung von Zementekzemen verhindert bzw. verzögert werden. Für einen optimalen persönlichen Arbeitsschutz besteht daher eine doppelte Notwendigkeit.

3.9 Toxizität und Karzinogenität von Chromat und Zement

Neben der irritativen Eigenschaft von Zement und der sensibilisierenden Wirkung von Chrom(VI) werden in der Literatur weitere Gefährdungspotentiale betrachtet.

In Form von Kaliumdichromat wirkt eine einmalig oral aufgenommene Dosis von 0,5-1g Chromat tödlich bei Menschen (Rai 87).

Bestimmte Chromate, wie die von Zink, Strontium und Calcium sind als karzinogen anzusehen. Dagegen gibt es keine gesicherten Beweise für eine

Karzinogenität der gut wasserlöslichen Chrom(VI)-Verbindungen, speziell der Alkalichromate und des Chrom(VI)-Oxids (Kor 81).

Nach Raithel zählen nicht nur die wasserunlöslichen Chromate und Dichromate zu den kanzerogenen Arbeitsstoffen. Es besteht auch für Alkalichromate ein begründeter Verdacht auf ein krebserzeugendes Potential (Rai 87).

Für eine Aufnahme über die Atemluft wurde ein TRK-Wert von $0,1 \text{ mg/m}^3$, berechnet als Chromtrioxid im Gesamtstaub der Luft am Arbeitsplatz festgelegt (Rai 87). Um diesen TRK-Wert für Chromat zu erreichen, müßte beispielsweise der Staubgehalt 4 g/m^3 an 10 ppm Cr(VI) haltigen Zement betragen.

Vestbo untersuchte den Zusammenhang zwischen Krebs und Zementstaub bei Zementarbeitern. Es wurde in keiner Form ein erhöhtes Krebsrisiko im Vergleich zur sonstigen Bevölkerung gefunden. Ältere Aussagen, daß Zement Lungen- und Magenkrebs hervorrufen können wurden nicht bestätigt (Ves 91).

Quintessenz

Chromat ist nur in Spuren im Zement enthalten. Eine toxische oder kanzerogene Gefährdung ist nicht gegeben.

4. Möglichkeiten der Reduktion von Chrom(VI) zu Chrom(III)

Es gibt verschiedene Wege, den Chromatgehalt im Zementklinker zu verringern:

- *Wahl chromarmer Rohstoffe, (hier nicht näher erörtert)*
- *Herstellungsprozeß, speziell das Brennen des Zementklinkers*
- *Verdünnung mit chromatfreien Zementkomponenten*
- *Nachträgliche Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III)*
- *Ausfällung von Chromat*

4.1 Herstellungsprozeß

Das sechswertige Chrom im Zementklinker wird in der oxidierenden Ofenatmosphäre des Brennprozesses gebildet. Aus technologischer Sicht und aus Gründen der Klinkerqualität sind Änderungen des Brennprozesses zur Verringerung der Chromatbildung jedoch nur begrenzt möglich. So kommt aus Gründen der Klinkerqualität eine reduzierende Betriebsweise nicht in Betracht.

Da Calciumchromat bei hohen Temperaturen nicht stabil ist, bewirkt nach Literaturaussage von Fregert eine längere Erhitzung des Klinkers auf etwa 1400°C über 3 Stunden eine Verringerung des Chrom(VI)-Gehaltes. Unter technischen Gesichtspunkten kommt diese Methode für die Praxis nicht in Betracht, da sich ebenfalls andere Veränderungen im Klinker ergeben (Fre 73a). Nach Ansicht des FIZ ist Calciumchromat im Klinker nur theoretisch vorhanden, seine Existenz oder seine Relevanz sind bisher noch nicht nachgewiesen.

Chromat wird nach dem Anmachen des Zementes aus der wässrigen Lösung heraus in den Ettringit eingebaut (Chromatettringit). Hierbei steht es in Konkurrenz mit den im Überschuß vorhandenen Sulfationen. Denkbar wäre daher, durch eine Verringerung des löslichen Sulfatgehaltes im Zement, den Anteil an Chrom(VI)-Ionen zu erhöhen, der schnell in Ettringit eingebaut wird. Gleichzeitig würde dadurch der Gehalt an freien Cr(VI)-Ionen im Anmachwasser ernie-

drigt. Großen Einfluß auf die Menge an im Wasser gelösten Chrom(VI)-Ionen haben danach Alkalisulfate und Calciumsulfate.

Alkalisulfate bilden sich bei der Klinkerherstellung aus den Alkalien und dem Schwefel der Rohstoffe. Für die Herstellung chromatärmer Zemente wären nach Fregert somit Rohmaterialien besonders geeignet, die nur wenig Alkalien enthalten. Aus technischer und ökonomischer Sicht ist diese Möglichkeit für die Praxis jedoch nicht relevant (Fre 73b).

Auch Gips und Anhydrit liefern als Sulfatträger zur Hydratationssteuerung eingesetzt freie Sulfationen im Anmachwasser. Für einen möglichst chromatarmen Zement⁶ wäre - theoretisch - ein Verzicht auf Gips und Anhydrit ebenfalls günstig (Fre 73b). Für genormten, leistungsfähigen Zement ist eine solche Vorgehensweise jedoch ausgeschlossen.

Im Schrifttum wird über Klinkerherstellprozesse berichtet, die in Deutschland aufgrund ihres Energiebedarfs sowie verfahrenstechnischer und wirtschaftlicher Gründe keine Bedeutung haben und deren Aussagen nicht verallgemeinert werden können:

- Sehr niedrige Chrom(VI)-Konzentrationen von < 2 ppm enthalten Portlandzemente, die nach dem Gipsschwefelsäureverfahren (Müller-Kühne-Verfahren) hergestellt wurden. Bei dem Verfahren wird teilweise reduzierend gebrannt (Rei 90).
- Durch das Naßverfahren produzierter Klinker und daraus hergestellter Portlandzement ist mit einem Chrom(VI)-Gehalt von kleiner 5 ppm als chromatarm einzustufen (Rei 90).
- Laboruntersuchungen des Instituts für Zement des VEB Zementkombinats

⁶ PZ-Klinker ist im Sinne der TRGS 613 fast immer chromatarm. Erst durch Zugabe der Erstarungsregulierer erhöht sich im angemachten Zementleim der gelöste Chrom(VI)-Anteil, da die ebenfalls in Lösung gehenden Sulfationen dem Chromat die Ettringitbildung streitig machen.

haben in Zusammenarbeit mit dem Wissenschaftlich-Technischen Zentrum für Arbeitsschutz beim Ministerium für Bauwesen und Wohnungswirtschaft der ehemaligen DDR grundsätzliche Möglichkeiten einer technischen Chromatreduktion im Zementklinker während des Brennprozesses aufgezeigt (Rei 90). Über eine technische Umsetzung ist bislang nichts bekannt.

4.2 Verwendung mehrerer Hauptbestandteile

CEM II- und CEM III-Zemente weisen aufgrund des geringeren Klinkeranteils im allgemeinen geringere Chromatgehalte auf. Es liegt ein Verdünnungseffekt vor.

Sollen CEM II- und CEM III-Zemente weniger als 2 ppm Cr(VI)_{w.l.} enthalten, so darf im Extremfall bei CEM II/B-Zementen (65 % Klinker) der eingesetzte Portlandzement maximal 3 ppm Cr(VI)_{w.l.} und bei CEM III/B-Zementen (80 % Hütten sand) maximal 10 ppm Cr(VI)_{w.l.} enthalten.

4.3 Reduktionsmittel

*Eisen(II)-sulfat [FeSO₄ *nH₂O]*

Als wirksamstes und ökonomisch effizientestes Reduktionsmittel hat sich bisher Eisen(II)-sulfat erwiesen. Ausführlich wird darauf im nächsten Kapitel eingegangen.

*Ammoniumeisen(II)-sulfat-Hexahydrat [Mohrsches Salz, Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ *6H₂O]*

Ammoniumeisen(II)-sulfat zeigt im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 1,0 % annähernd die gleiche Reduktionswirkung wie das Eisen(II)-sulfat, obwohl es einen um etwa 30 % geringeren Eisengehalt aufweist. Dafür gelangen pro Eisen-Ion zwei Sulfationen in den Zement. Das Eisen liegt in dieser Verbindung in einer luftbeständigeren, aber lichtempfindlicheren zweiwertigen Form vor. Nachteilig ist das geringere Aufkommen und der höhere Preis im Vergleich mit Eisen(II)-sulfat. Außerdem verursacht es bei der Betonherstellung eine Ammoniakexposition, die zwar keine gesundheitsgefährdende Konzentration erreicht, jedoch belästigend wirken kann (Rei 80).

Zur vollständigen Reduzierung von 13 ppm Chromat wurden im Laborversuch

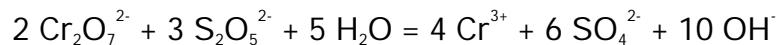
0,5 % der Substanz benötigt (Fre73a).

Mangan(II)-sulfat [MnSO₄]

Mangan(II) hat eine vergleichbar hohe Effizienz zur Chromatreduzierung wie Eisen(II), ist aber stabiler bezüglich seiner Oxidierbarkeit. Im Versuch reduzierten 0,75 % Mangansulfat 20 ppm Cr(VI) vollständig (Bha 93). Bei Larsen reduzierten 0,3 % Mangan(II)-sulfat 20 ppm Cr(VI) fast vollständig, bis auf 0,2 ppm. Je feiner das Mangansulfat aufgemahlen wird, desto effizienter ist es in seiner Wirkung (Lar 91). Mit Mangan(II)-sulfat sollen auch schon produktionstechnische Chargen an chromatreduziertem Zement hergestellt worden sein (Jus 98).

Natriumpyrosulfit [Na₂S₂O₅]

In Kombination mit Weinsäure, Glucose und Ammoniumchlorid schlug Samitz dieses Reduktionsmittel vor. Natriumpyrosulfit reduziert nach folgender Gleichung:



Anschließend wird das dreiwertige Chrom mittels der Weinsäure in einen Tartratkomplex eingebunden (Sam 62a,b). Eine Zugabe von 5 % zum Zement, verringerte den Chromatgehalt von 13 auf 9 ppm (Fre73a).

Natriumthiosulfat [Na₂S₂O₃]

Eine Zugabe von 5 % zum Zement, verringerte den Chromatgehalt ebenfalls von 13 auf 9 ppm (Fre73a).

Natriumdithionit [Na₂S₂O₄]

Eine Zugabe von nur 0,2 % ergab eine vollständige Reduzierung und Ausfällung von 10 ppm Chromat. Das Dithionit verliert seine Wirksamkeit aber schon nach wenigen Stunden Lagerung (Fre73a). Es zersetzt sich bei 80°C. Von den Natrium-Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen ist das Dithionit theoretisch das stärkste Reduktionsmittel und in seiner Reduktionskraft vergleichbar mit

Eisen(II)-sulfat (Hol 85). Natriumdithionit lässt sich auch als wässrige Lösung präventiv durch Waschen auf die Haut bringen und dort als Schutzschild gegen Chromat einsetzen. Der Wirkmechanismus ist analog zu dem bei Pyrosulfit. Es bietet den Vorteil, über einen größeren pH-Bereich wirksam zu sein und wird von Verchromern schon seit vielen Jahren verwendet. Sinnvoll scheint eine Anwendung aber nur bei bekanntermaßen hypersensitiven Arbeitern, die dennoch mit chromathaltigen Substanzen in Berührung kommen. Eine Anwendung alle 2 - 4 Stunden ist dann notwendig (Wal 82).

Ascorbinsäure

Eine Zugabe von 5 % zum Zement verringerte den Chromatgehalt von 13 auf 6 ppm (Fre73a). Von Samitz wurden mit Ascorbinsäure Versuche in Hautschutzsalbe durchgeführt. Der Wirkstoff sollte hier das Chromat vor dem Eindringen in die Haut reduzieren (Sam 70).

Ligninsulfonat {Na-Mg-Sn(II)-Salz der Lignosulfonsäure}

In der Erprobung/Markteinführung befinden sich zur Zeit Chromatreduzierer auf Basis elektrochemisch modifizierter Ligninsulfonate in flüssiger und auch pulverförmiger Form. Je nach Produkt und Dosierung weisen sie verflüssigende und leicht verzögernde Nebenwirkungen auf, die als Zusatzeffekte berücksichtigt werden müssen. Ein Verlust der Wirksamkeit bei Lagerung und partielle Braunverfärbung wie bei $\text{Fe(II)}\text{SO}_4$ sind nicht zu erwarten. Der Wirkstoff ist nach Gefahrstoffverordnung als reizend eingestuft; reizt Augen, Atemwege und Haut (R-Sätze36/37/38). Die flüssige Form enthält kein Lösungsmittel und soll bei Temperaturen $> 4^\circ\text{C}$ gelagert werden (Tri 98).

Der Stoff ist ungiftig sowie zeitlich unbegrenzt wirksam. Es handelt sich um einen amphoteren Wirkstoff mit hoher Dispergierfähigkeit. Er führt zu keinen farblichen Veränderungen im Beton (Kla 98)

Derzeit liegen nur erste Arbeitsdiagramme der Chemischen Werke Zell-Wildshausen vor, die Bestandteil Technischer Merkblätter zu Handelsprodukten sind (Che 98). Nachteilig ist ein deutlich höherer Preis als bei Eisensulfat. Zum

Teil ausgeglichen wird dieser Kostennachteil durch eine geringere benötigte Dosis. Je nach Chrom(VI)_{w.l.}-Gehalt, werden 0,12 – 0,55% in flüssiger Form oder 0,02 – 0,08% in kristalliner Form benötigt (Kla 98).

4.4 Ausfällung

Mittels 5 % Bariumhydroxid oder 5 % Bleiacetat lässt sich das im Wasser gelöste Chromat vollständig ausfällen. Die genannten Fällungsmittel kommen aber aus wirtschaftlichen und ökologischen Gründen nicht in Frage (Fre 73a).

Ideal wäre eine Fällungssubstanz die nur in stöchiometrischen Mengen benötigt wird, zugeleich ökologisch unbedenklich ist und die Zementeigenschaften nicht beeinflusst. In der Literatur ist aber kein geeignetes Mittel mit diesen Eigenschaften benannt.

4.5 Patente

Patente zum Einsatz von Eisen(II)-sulfat sind in Kapitel 5.6 beschrieben. In der DDR gab es diverse Patentanmeldung von der "VEB Rationalisierung der Zementindustrie":

*DD 246 983 "Verfahren zur Herstellung von chromatarmen Zementen",
03.02.1986 (Sch 86a)*

Reduzierend wirkende Substanzen werden während der Granulierung zugegeben. Beim Klinkerbrennprozeß unter oxidierender Atmosphäre (Lepolverfahren) bildet sich während des Sinterprozesses für die Chromate lokal eine reduzierende Atmosphäre. Die vorliegenden Chromate bleiben als Cr(III) erhalten oder werden zu Cr(III) reduziert. Als reduzierend wirkende Substanzen werden "organische, anorganische, natürliche oder synthetische Stoffe" genannt.

DD 250 924 "Verfahren zur Herstellung von chromatreduzierten Zementklinkern", 15.07.1986 (Sch 86b)

Reduzierend wirkende Substanzen werden während des Klinkerbrennprozesses

(Halbtrockenverfahren) unter oxidierender Atmosphäre dem Drehrohrofen zugegeben. Es bildet sich während des Sinterprozesses für die Chromate lokal eine reduzierende Atmosphäre. Die vorliegenden Chromate bleiben als Cr(III) erhalten oder werden zu Cr(III) reduziert. Als reduzierend wirkende Substanz wird "feingemahlene Schlacke" benannt.

*DD 253 023 "Verfahren zur Herstellung von chromatarmen Zementen",
15.07.1986 (Sch 86c)*

Oxidierende Stoffe werden vor dem Klinkerbrennprozeßes nach dem Trockenverfahren unter oxidierender Atmosphäre dem Rohmehl-Massebett zugegeben. Die vorliegenden Chrom(VI)-Verbindungen werden zu Cr(III) reduziert. Als oxidierender Stoff wird "Gummigranulat" genannt.

DD 262 852 "Verfahren zur Verringerung des Chromatgehaltes im Zementklinker", 03.08.1987 (Sch 87)

Ausgewählte Zementklinker (bis 10 mm) werden erhitzt (500°C) und mit Reduktionsmittel vermischt (Bsp: 5-20% feinaufgemahlene Haldenkohle). In reduzierender Atmosphäre werden Chromate reduziert. Nach dem Abkühlen wird der Zement vermahlen.

Praktische Erfahrungen oder Berichte zu den oben angegebenen Patentverfahren liegen nicht vor.

*EP 0 697 380 "Chromatfreie Zemente und ein Verfahren zu deren Herstellung",
09.08.1995 (Cas 95)*

Die Europäische Patentanmeldung der italienischen Firma ITALCEMENTI S.p.A. beansprucht die Zugabe von organischen reduzierend wirkenden Verbindungen zum Zementklinker vor bzw. während des Mahlprozesses. Weiterhin erfolgt die Zugabe in Gegenwart von Wasser. Der Wasseranteil beträgt aber höchstens 2%. Als org. Reduktionsmittel sind Aldehyde, acetalische oder semiacetalische Verbindungen sowie cyclische Verbindungen in den Patentansprüchen aufgeführt.

DE 43 21 077 "Verfahren zur Depression der Allergien verursachenden Wirkung von wasserlöslichem Cr(VI) in Zementen", 24.06.1993 (Dyc 93)

Deutsche Patentanmeldung der Firma Dyckhoff AG. Ligninsulfonat (speziell Eisen-Ligninsulfonat) wird Zement und/oder zementhaltigen Zubereitungen vor oder während der Wasserzugabe zur Herstellung von Frisch-Zement-Mischungen zugesetzt.

Auf europäischer Ebene als *EP 0630869 B1* wurde dieses Verfahren am 29.01.1997 patentiert. Für die Priorität gilt jedoch die Deutsche Anmeldung mit Datum 24.06.1993 (Dyc 94).

In verbesserter Modifikation wurden von Dyckerhoff Ligninsulfate der Firma Tricosal GmbH eingesetzt. Zugehörige Patente sollen angemeldet sein, liegen dem Berichterstatter aber nicht vor.

Patent zum Einsatz von Mangan(II)-sulfat

WO 91 / 15 435 "A cement Composition and Method for Producing Same", 17.10.1991 (Lar 91).

Zemente, die wasserlösliches Chrom(VI) enthalten, werden mit soviel Mangan(II)-Verbindungen versetzt, daß in der Zubereitung der Gehalt an wasserlöslichem Chrom(VI) kleiner 2 g pro kg Zement beträgt. Die Menge an Mangan(II)-Verbindung beträgt 0,01 - 10 Gew.%, bevorzugt 0,1 - 1%. Die Zugabe des Reduktionsmittels kann während oder auch nach der Zementherstellung erfolgen. Als bevorzugte Manganverbindung wird Mangan(II)-sulfat genannt.

5. Chromatreduzierter Zement durch Einsatz von Eisen(II)-sulfat

5.1 Eisen(II)-sulfat

Charakterisierung

Eisen(II)-sulfat kommt in verschiedenen Modifikationen vor, als Heptahydrat, Tetrahydrat und Monohydrat. Als technisches Produkt erhält man in der Regel keine reinen Phasen, sondern Gemische aus zwei oder allen drei Phasen. Am häufigsten ist das Heptahydrat (Melanterit, auch Eisenvitriol genannt). Es handelt sich um eine feuchtkristalline, hellgrüne Substanz. Diese ist Hauptbestandteil des sogenannten Grünsalz. Es ist thermisch am wenigsten stabil und entwässert bei 60-70°C zu Tetrahydrat. Das Tetrahydrat (Rozenit) entwässert wiederum bei 115°C zum Monosulfat. Monosulfat (Smöllnitzit) ist von seiner reduzierenden Wirkung am ungeeignetsten, da die Löslichkeit beträchtlich vermindert ist.

Unter Eisen(II)-sulfat wird im Zusammenhang mit Chromatreduzierung daher meist das Hepta- oder Tetrahydrat oder Mischungen davon verstanden. Von Firmen werden auch Produkte als Eisen(II)-sulfat Pentahydrat vertrieben. Es handelt sich hierbei um Eisensulfat-Mischungen mit einem mittleren Hydratgehalt von fünf Wassermolekülen pro Molekül Eisensulfat. Bei Verwendung von Eisen(II)-sulfat sollte immer klar definiert sein, welche Modifikationen vorliegen. Nur so lassen sich vergleichende Aussagen zum Reduzierungspotential und zur Wirksamkeit ableiten.

Gesundheitsrelevante Beurteilung

Nach Gefahrstoffverordnung ist Eisen(II)-sulfat als gesundheitsschädlich (Xn) eingestuft. Es gelten die Gefahrenhinweise R22 (Gesundheitsschädlich beim Verschlucken) und R 36/37/38 (Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut). Beim Umgang mit Eisensulfat sind Sicherheitsmaßnahmen zu beachten, z.B. das Tragen von Schutzhandschuhen und Schutzbrille sowie bei staubiger Arbeit auch Atemschutz mit Staubfilter. Eisen(II)-sulfat reagiert bei Hydrolyse sauer, es bildet sich ein pH-Wert von 2-3 und bei längerer Expositionzeit

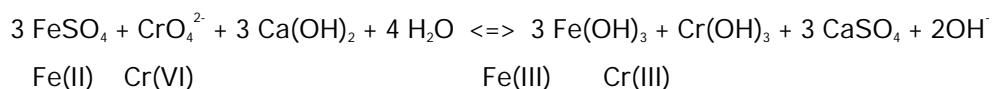
besteht Verätzungsgefahr der Haut. Der Stoff darf nicht in größeren Mengen verschluckt werden, ansonsten können Koliken, Verstopfung, Erbrechen oder Diarröh hervorgerufen werden (Dan 96).

Aus Untersuchungen an eisen(II)sulfathaltigen Dammbaustoffen geht hervor, daß Eisen(II)-sulfat selber lokaltoxisch reagieren und eindeutig fibrogene, möglicherweise auch kanzerogene Veränderungen im Gewebe von Versuchstieren hervorrufen kann (Wel 87, Ros 88).

Eine Studie des Scientific Advisory Committee der Europäischen Kommission besagt hingegen, daß bei Verwendung von 0,35% Eisen(II)-sulfat in Zement, sowohl für die Hersteller wie für die Anwender des Zementes keinerlei genotoxische Risiken bestehen (ECS 94).

Wirkungsweise

Eisen(II)-sulfat reagiert im alkalischen Milieu mit Chrom(VI) nach folgender Gleichung:



Sechswertiges Chrom wird zu dreiwertigem Chrom reduziert. In Form von Chromhydroxid fällt dieses aus. Ebenfalls fällt Calciumsulfat aus, wodurch der Gehalt an Sulfat im Porenwasser insgesamt nicht merklich ansteigt.

Für ein Atom Chrom(VI) werden stöchiometrisch 3 Atome Eisen(II) benötigt. Mengenmäßig bedeutet dies 10mg Eisen(II)-sulfat Monohydrat oder 16mg Eisen(II)-sulfat Heptahydrat pro mg Chrom(VI). In der Praxis verwendet man zur vollständigen Reduzierung jedoch einen mehrfachen Überschuß. Beispiel: 20 ppm Chrom(VI) sollen reduziert werden. Man benötigt stöchiometrisch 320 ppm Heptahydrat. Eingesetzt werden jedoch typischerweise 0,2 - 0,3% Tetrahydrat. Dies bedeutet, ein etwa 10facher Überschuß ist in der Praxis gebräuchlich und auch notwendig, dazu Bild 1.

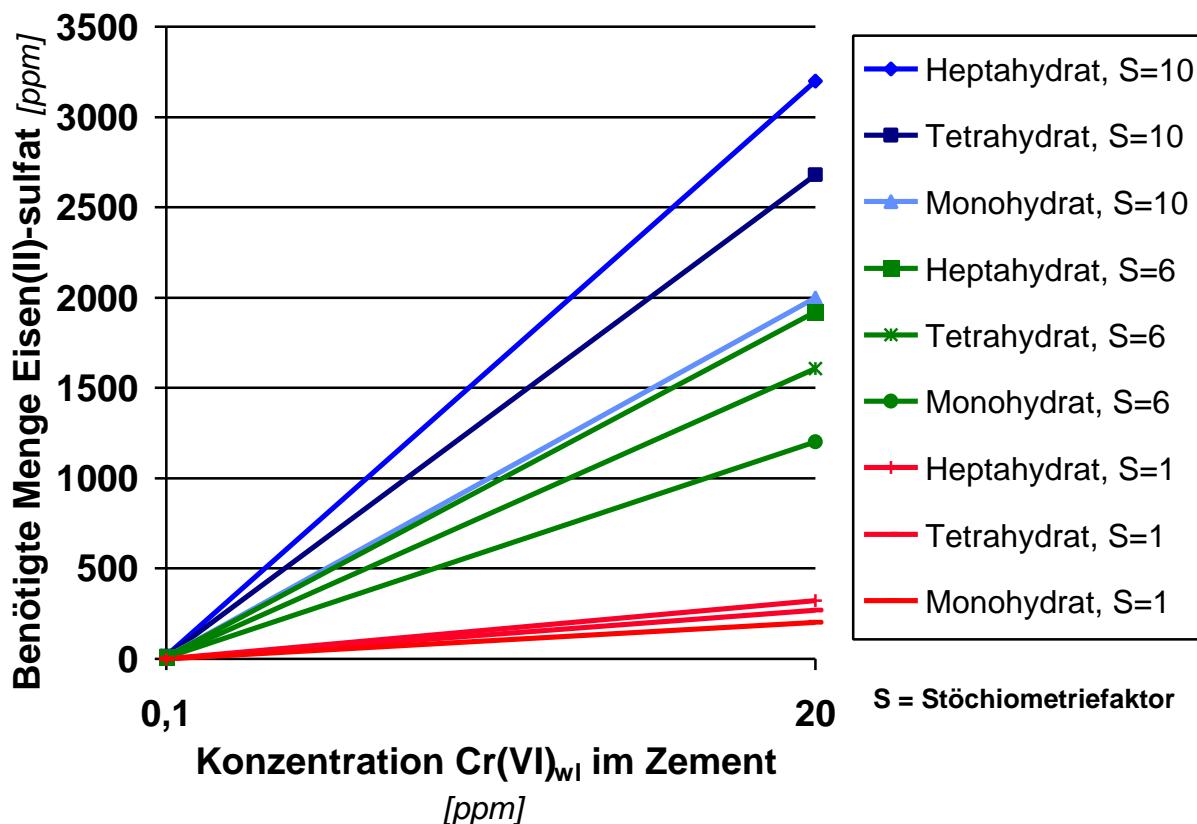


Bild 1: Bedarf an verschiedenen Eisen(II)-sulfat-Hydraten zur Chrom(VI)-Reduzierung in Zement, bei unterschiedlichen Stöchiometrien

Verfügbarkeit

Eisen(II)-sulfat (sog. Grünsalz) fällt in der Industrie als Nebenprodukt beim schwefelsauren Aufschluß von Ilmenit, zur Gewinnung von Titandioxid an. Nicht unerhebliche Mengen ergeben sich auch aus der Beizbadaufbereitung von Walzstahlprodukten.

Angeboten wird Eisensulfat u.a. von:

Firma Dankalk A/S, als Danferroflex 20 (Eisensulfat Pentahydrat) und als Danferroflex 30 (Eisensulfat Monohydrat). Die Gesamtkapazität beträgt ca. 60.000 tpa. Die Firma Kronos vertreibt Eisensulfat als Ferrogranul-20 (techn. Heptasulfat) und Ferrogranul-30 (Monosulfat) und die Firma Melchemie als Ferromel-20 (techn. Heptasulfat) und Ferromel-30 (Monosulfat). Kronos verfügt

über eine Kapazität von ca. 100.000 tpa trockenem Produkt oder umgerechnet 600.000 tpa Rohprodukt (Grünsalz). Melchemie hat eine Kapazität von 80.000 tpa trockenem Produkt (Ann 98). Die Preise liegen zwischen 250,- und 400,- DM/Tonne.

5.2 Auswirkungen auf Zement- und Betoneigenschaften

Chronologie

Keu 80: Keucher untersuchte als erster näher den Einfluß von Eisen(II)-sulfat auf die Eigenschaften von Zementmörtel und Stahlbeton. Dem Zementklinker wurden dazu 0,5 % und 1,0 % Heptahydrat zugesetzt (Keu 80).

Ric 84: Eine ausführliche Studie zum Einsatz von Grünsalz zur Erstarrungsregelung von Zement verfaßte Richartz. Ziel war nicht die Chromatreduzierung des Zements, sondern die Substitution von Gips und Anhydrit. In Stufen von 0,5 bis 2,5 % kam Eisen(II)-sulfat zum Einsatz (Ric 84).

Hoh 94: Eine weitere Studie zum Thema Eisen(II)-sulfat als Zement- bzw. Betonzusatzmittel verfaßte Hohberg. Die Versuche wurden mit 0,4 % und 0,8 % Eisensulfat durchgeführt (Hoh 94).

Ver 86: Der Verein Schweizerischer Zement-, Kalk- und Gips-Fabrikanten ließ 1984/1985 die Zugabe von 0,1 bis 0,5 % Eisen(II)-sulfat Heptahydrat untersuchen. Bei den Güteversuchen nach SIA-Norm 215 kam es zu keinen merklichen bzw. untolerierbaren Abweichungen (Ver 86).

Im folgenden werden die Erkenntnisse der verschiedenen Autoren thematisch zusammengefaßt.

Erstarrungszeit: Es tritt eine Verlängerung der Erstarrungszeit ein, die aber innerhalb des zulässigen Zeitrahmens bleibt (Keu 80). 10% des üblichen Sulfatgehaltes, bei Portlandzement sogar bis zu 60%, lassen sich durch Eisensulfat

substituieren, ohne daß es zu einer irregulären Erstarrungszeit kommt (Ric 84).

Schwindmaß: Ein erhöhtes Schwinden tritt ein, der zulässige Höchstwert wird jedoch nicht überschritten (Keu 80).

Biegezug- und Druckfestigkeit: Die Biegezugfestigkeit von Normmörteln ist nahezu unverändert, die Druckfestigkeit erhöht sich innerhalb der ersten 7 Tage (Keu 80).

Elektrochemische Korrosionsprüfung: Korrosionserscheinungen aufgrund des Zusatzes von Eisen(II)-sulfat bei Einhaltung der vorgeschriebenen Mengen sind nicht aufgetreten und nicht zu erwarten (Keu 80, Hoh 94). Probleme mit Stahlkorrosion sind nur bei verzinkter Bewehrung zu erwarten (Jus 96).

Blutwasseruntersuchungen: Eine Erhöhung des Sulfatgehaltes im Anmachwasser durch Zusatz von Eisen(II)-sulfat findet nicht statt (Hoh 94).

Braunverfärbung: Konkrete Untersuchungen, daß Braunverfärbungen von Betonbauteilen auf die Zugabe von Eisen(II)-sulfat zurückzuführen sind, liegen nicht vor. In Dänemark wird eine mögliche Braunverfärbung nicht als problematisch angesehen (Jus 98). Abschließende Untersuchungen zu Ausblühungen aus Mörteln, die unter Einsatz von Eisen(II)-sulfat hergestellt wurden, stehen noch aus.

Allgemein: Über lange Zeit durchgeführte Qualitätskontrollen ergaben keine unzulässigen, nachteiligen Beeinflussungen der für Betone geforderten Qualitätsparameter (Rei 84).

Eisen(II)-sulfat hat in Form von Ferrogranul 30 (CR) und Ferrogranul 20 (CR) vom Deutschen Institut für Bautechnik eine allgemeine bauaufsichtliche Zulassung als Betonzusatzmittel bekommen. Die zulässige Zusatzmenge beträgt 5g

pro kg Zement⁷ (DIB 95).

5.3 Zugabe zum Zement

In der Technik sind verschiedene Methoden gebräuchlich, die je nach Anlage differieren und abhängig von der Form des eingesetzten Eisensulfats sind. Die skandinavischen Unternehmen bevorzugen die Zugabe vor der Zementmühle. Dadurch werden Klinker, Sulfatträger und Eisensulfat gemeinsam vermahlen und homogenisiert. Problematisch sind hohe Temperaturen, von über 100°C, in der Mühle, die zu einer teilweisen Entwässerung der Eisen(II)-sulfat Hydrate führen können und damit eine erhöhte Dosiermenge erforderlich machen. Bei Sackzement bietet sich alternativ die Zudosierung vor der Packmaschine an. Hohe Temperaturen sind in diesem Bereich nicht mehr vorhanden und eine Überdosierung von Eisen(II)-sulfat kann vermieden werden.

Aalborg Portland: Der Prozeß beruht auf einer gemeinsamen Lagerung und Dosiereinheit, von der aus pneumatisch das trockene Eisensulfatpulver den Zementmühlen aufgegeben wird.

Cementa AB: Feuchtes Eisensulfat wird mittels Kippvorrichtung dem Gipsförderband aufgegeben. Gemeinsam mit dem Gips gelangt das Eisensulfat sodann in die Zementmühle wo es mit dem Klinker aufgemahlen und dabei vermischt wird (Hjo 95).

In Norwegen, bei NORCEM, erfolgt die Zugabe von Eisen(II)-sulfat gemeinsam mit der Aufgabe des Mahlgutes in die Zementmühle. Eingesetzt werden 0,5% Monosulfat in trockener, pelletisierter Form (Sto 98).

Bei Southwestern Portland Cement Company Victorville wurde in einer großtechnischen Versuchskampagne 0,4% Eisen(II)-sulfat Heptahydrat mit Klinker der Zementmühle aufgegeben. Unter diesen Bedingungen oxidierte das Eisen(II)-sulfat und verlor sein Reduzierungsvermögen. Ein einfache Zugabe

⁷ Die Geltungsdauer geht vorläufig bis 30.9.2000

von Eisensulfat zur Klinkervermahlung ist nach Ansicht von Klemm nicht erfolgversprechend (Kle 92).

Großtechnisch, über mehrere Jahre in drei Betonwerken, wurde Eisen(II)-sulfat in Form einer 15%igen Lösung der Betonmischung zugegeben. Zum Einsatz kam 0,1% Eisensulfat bezogen auf den eingesetzten Zement. Durch die Zugabe in wässriger Lösung wird ein optimaler Reduktionseffekt erzielt (Rei 84, Rei 90).

In deutschen Zementwerken liegen Erfahrungen über die Herstellung chromatreduzierter Sackzemente vor. Das Eisen(II)-sulfat wird dazu vor der Packmaschine dem gemahlenen Zement zugemischt. Näheres dazu unter Abschnitt 5.7. Über Homogenisierungsprobleme wurde bisher noch nicht berichtet.

5.4 Lagerstabilität im Silo und Zementsack

In Schweden wird seit mehreren Jahren nur noch chromatreduzierter Zement produziert. Dennoch wurden auch in jüngster Vergangenheit neue Fälle von Zementdermatitis registriert. Bei Überprüfung der Chromatgehalte von Zementproben, mit denen diese Arbeiter in Berührung gekommen sind, wurden mehrfach Konzentrationen von größer 2 ppm Chrom(VI)_{w.l.} gefunden. Es handelte sich dabei meist um Zementsäcke, die schon seit ein paar Tagen offen gelagert wurden. In diesen Fällen hatte das Eisensulfat seine Wirkung größtenteils wieder verloren (Bru 90b).

Nach Meinung des nationalen schwedischen Chemikalien-Inspektorats kann mit Eisen(II)-sulfat reduzierter Zement in abgesacktem Zustand 6 Monate und im Silo sogar bis zu einem Jahr gelagert werden, ohne daß der Anteil an Chrom(VI) über 2 ppm ansteigt. Voraussetzung hierfür sind ausreichende Mengen an Eisen(II)-sulfat⁸ (Überdosierung) sowie gute Lagerbedingungen und bei Sackzement geeignetes Sackmaterial (Kem 89).

⁸ Es wird kein näherer Wert angegeben.

Labor- und Betriebsversuche ergaben, daß die Lagerzeit, der Luftzutritt bei der Lagerung und die Lagerungstemperatur einen bedeutenden Einfluß auf die wirksame Chromatreduzierung im Zement haben. Ein anfänglich auf 0 ppm eingestellter Cr(VI)-Gehalt stieg bei erhöhter Lagertemperatur von 70-110°C innerhalb von drei Wochen auf 20 bis 90% seines Ausgangswertes an. Im Kalten, mit begrenztem Luftzutritt, konnte Zement erfolgreich gelagert werden, ohne daß es zu einem Wiederanstieg des Cr(VI)-Gehaltes kam. Versuche mit Sackzement waren weniger erfolgreich, schon nach 3 bis 4 Wochen war die Reduktionswirkung stark zurückgegangen (Ver 86).

Die Lagerfähigkeit beträgt bei trocken gelagerten Zementsäcken 3 Monate, und unter günstigsten Bedingungen 6 Monate (Tuo 98).

Sackzement wurde in einer Halle und außerhalb unter einer Rampe gelagert. Auch nach 3 Monaten waren die Chromatgehalte mit < 0,1 ppm unverändert gering (U-A 98).

Bei einer Lagertemperatur von 20°C war auch nach 8 Monaten der Zement noch chromatreduziert. Bei höheren Temperaturen von 60 bis 80°C ist eine Dosiermenge von 0,1% Eisensulfat nicht mehr ausreichend, die Chrom(VI)-Gehalte steigen nach wenigen Tagen auf über 2 ppm an. Eine Dosiermenge von 0,4% ist aber auch dann noch völlig ausreichend (U-B 98).

Der Arbeitskreis „Analytische Chemie“ im VDZ nennt 3 bis 6 Monate als unproblematische Lagerzeit.

5.5 Patentlage

Europa Patent 0 054 314 "Methode und Anlage zur Produktion einer trockenen Zementzusammensetzung"

Anmeldedatum: 17.12.1981

Patenterteilung: 16.07.1986 (Ras 86)

Anmelder: Aalborg Portland A/S

Erfinder: P.L. Rasmussen

Es handelt sich hier um ein Verfahrenspatent. Beschrieben wird die Zugabe von 0,3 - 1,0 Gew.% Eisensulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) zu einem trockenen oder nicht gelöstem Materialstrom von Zementklinker. Die Zugabe kann vor der Mühle,

zwischen Mühlenstufen und/oder nach der Mühle erfolgen. Verschiedene Varianten sind beschrieben.

Europa Patent 0 160 746 "Eine trockene Zementzusammensetzung" (Ras 88a)

Anmeldedatum: 17.12.1981 Patenterteilung: 17.08.1988

Anmelder: Aalborg Portland A/S Erfinder: P.L. Rasmussen

Es handelt sich hier um ein Stoffpatent. Beschrieben wird eine Zementzubereitung, die aus Zement und Eisen(II)-sulfat (0,01-10 Gew.%) besteht. Dabei ist die Eisensulfatmenge ausreichend, das wasserlösliche Chromat des Zements weitestgehend zu reduzieren. Der Patentschutz der beiden Patente läuft noch bis 17.12.2001.

Weiterhin existiert eine europäische Patentanmeldung EP 0 160 747 von Aalborg Portland A/S, die die beiden obigen Patentschriften inhaltlich gemeinsam umfaßt (Ras 88b).

Damit die deutschen Zementhersteller optimal chromatreduzierten Zement herstellen können, hat der VDZ im Mai 1998 mit den Firmen Aalborg Portland A/S und Cementa AB einen Lizenzvertrag zur Nutzung der bestehenden europäischen Patente EP 0 054 314 und EP 0 160 746 abgeschlossen. Bis zum Ablauf der Patentrechte ist es den Mitgliedern des VDZ gestattet, die Verfahren entsprechend der Patente zu nutzen.

Patentanmeldung PCT WO 84/02900 "A method of reducing eczema-inducing chromium in cement by adding ferrogypsum, an additive comprising ferrous sulfate and the use of the additive" (Nor 84)

Anmeldedatum: 02.08.1984 Patenterteilung: *nicht bekannt*

Anmelder: Cementa AB Erfinder: P. Norelius

Eisengips wird aus Grünsalz (10%) in Verbindung mit Gips (90%) hergestellt. Die Zugabe bei der Zementherstellung erfolgt wie bei reinem Gips.

Schwedische Patentanmeldung SE 448,721 "Metallic Iron containing cement" (Jac 87)

Anmeldedatum: 17.03.1987 Patenterteilung: *nicht bekannt*

Anmelder: C.Jacobson Erfinder: C. Jacobson

Hochoberflächiges, metallisches Eisen, wie Eisenschwamm, wird eisen(II)-sulfathaltigem Zement in Höhe von 1% zugegeben. Dadurch stabilisiert sich das Eisen(II) im Zement bei der Lagerung.

Ostdeutsches Patent DD 224,840 "Zementmischung" (Rei 85)

Anmeldedatum: 17.07.1985 Patenterteilung: *nicht bekannt*

Anmelder: VEB Zementwerke Karsdorf Erfinder: Reifenstein, Paetzold, Hassenberg

Eisengips wird aus Grünsalz (10%) in Verbindung mit Gips (90%) hergestellt.

Die Zugabe bei der Zementherstellung erfolgt wie bei reinem Gips.

Die Zugabe von Eisen(II)-sulfat zum Zementklinker und eine gemeinsame Vermahlung ist durch die dänischen und schwedischen Patente geschützt. Patentrechtlich nicht geschützt, ist die direkte Zugabe von Eisensulfat zum Zement bei der Mörtel- oder Betonherstellung.

5.6 Empfehlungen und Erfahrungen zu Chromatreduzierung mit Eisen(II)-sulfat in der Fachliteratur

In diesem Abschnitt soll kurz dargestellt werden, wie außerhalb Skandinaviens die Verwendung von Eisen(II)-sulfat gesehen wird

Chronologie

Fre 79: Fregert empfiehlt den Einsatz einer 20-30%igen Eisen(II)-sulfat-Lösung als Reduktionsmittel. Diese soll nicht älter als eine Woche sein und in geschlossenen Gefäßen gelagert werden. Die Verwendung von Eisensulfat ist nur dort notwendig, wo unmittelbarer Hautkontakt mit frischem Zement oder Beton besteht, also z.B. bei Maurern, Verputzern, Fliesen- und Estrichlegern (Fre 79).

LüC 85: In der ehemaligen DDR forderte Lück zur Prävention von Berufsdermatosen im Bauwesen drei Schwerpunktmaßnahmen. 1.

Verhinderung des Hautkontaktes mit dem Schadstoff. 2. Substituierung des Schadstoffes oder Eliminierung des Allergens. Es wird die Zugabe von Eisen(II)-sulfat bei der Betonmischung oder zuvor bei der Zementproduktion vorgeschlagen. 3. Wenn eine Kontamination mit dem Schadstoff nicht absolut zu verhindern ist, muß der individuelle Schutz so optimal wie möglich gestaltet werden (LüC 85).

Ver 86: Der Verein Schweizerischer Zement-, Kalk- und Gips-Fabrikanten gab 1986 die Empfehlung, vorerst keine Chromatreduzierung durch Eisen(II)-sulfat von Seiten der Hersteller durchzuführen. Ohne Zementkühlung sei diese nicht möglich und die Wirksamkeit bei Sackzement nur für wenige Wochen garantierbar (Ver 86).

EII 86: Eisensulfat ist ein zufriedenstellendes Mittel für die Reduzierung von löslichem Chromat in Zement. Die technische Qualität von Eisensulfat ist gut und seine benötigte Menge hat keine Nebenwirkungen auf den Zement (EII 86).

Hal 92: Halbert empfiehlt eine Kennzeichnung aller Sackzemente mit einem Hinweis und Informationen zu allergischen Zementekzemen sowie einer Empfehlung zum Einsatz und Anwendung von Eisen(II)-sulfat (Hal 92).

Irv 94: Ausgehend von seiner Studie an Arbeitern des Eurotunnelbaus, fordert Irvine die Einführung von chromatreduziertem Zement in ganz Europa. Zumindest bei der manuellen Verarbeitung sieht er diese Notwendigkeit (Irv 94).

Ols 98: Aufgrund der unveränderten Situation bei Zementdermatitiserkrankungen in London, empfiehlt Olsauszky den Einsatz von Eisen(II)-sulfat zur Chromatreduzierung in Großbritannien (Ols 98).

Quintessenz

In vielen Ländern wird der Einatz von Eisen(II)-sulfat propagiert. Dänemark und Finnland dienen dazu als Vorbild. Man erhofft sich eine Senkung der eigenen Krankenstatistik bei Zementdermatitis. Alternativen zu Eisensulfat sowie technologische als auch wirtschaftliche Gesichtspunkte werden kaum diskutiert.

5.7 Erfahrungen mit dem Eisen(II)-sulfat-Zusatz in Deutschland

Unternehmen A

Es wurde ein Versuch mit 10 t Estrich-Zement auf Basis von CEM II/A-L 32,5 R durchgeführt. Über eine Schnecke wurden in die Rinne vor der Packmaschine 0,62% Danferroflex 20 zudosiert. Der beim Versuch hergestellte Zement hat die Anforderungen an einen chromatarmen Zement nach TRGS 613 erfüllt. Bis auf einen Ausreißer lagen die Chrom(VI)-Gehalte zwischen 0 und 0,5 ppm. Die Homogenität innerhalb eines und zwischen mehrerer Zementsäcke war gut. Optimierungsversuche werden noch in Bezug auf die Dosierung von Eisen(II)-sulfat vorgenommen, da in den ersten Testversuchen überdosiert wurde. Bei Lagerungsversuchen innerhalb und außerhalb der Palletierhalle, war der Chromatgehalt auch nach 3 Monaten noch unverändert gering (U-A 98).

Unternehmen B

Eisen(II)-sulfat Heptahydrat wurde per Differentialdosierwaage dem Zement (CEM I 32,5 R, Ausgangswert Cr(VI): 8,6 ppm) vor dem Rotorpacker zugegeben. Versuche mit 0,12 und mit 0,4 Gew.% wurden durchgeführt. Jeweils 15 Säcke dienten als repräsentativer Querschnitt. Die Dosierung war gut, es gab nur zwei Ausreißer bei den Chromatgehalten (4,3 und 3,7 ppm). Ansonsten lag in der Versuchsreihe mit 0,12% Eisensulfat-Zusatz der gemessene Mittelwert bei unter 0,5 ppm Cr(VI). Lagerungsversuche ergaben, daß bei einer Dosierung von 0,1% Eisen(II)-sulfat Heptahydrat der Gehalt an wasserlöslichem Chromat im CEM I 32,5 R unter 2 ppm zu halten ist, wenn die Lagertemperatur < 70°C und die Lagerzeit 24h beträgt. Um auch bei Temperaturen um 80°C verlässlich die 2 ppm Grenze zu unterschreiten ist eine höhere Dosierung - vermutlich 0,2% - ausreichend. Lagerversuche bei 20°C, mit 0,3% Eisensulfat im Zement ergaben auch nach 8 Monaten noch einen Cr(VI)-Gehalt von deutlich unter 2ppm. Es

wird davon ausgegangen, daß mit 0,2% Tetrahydrat eine Haltbarkeit im Fertiggut von 3 Monaten garantiert werden kann (U-B 98).

Unternehmen C

Zement wurde mit 0,3 Gew.% Eisen(II)-sulfat Heptahydrat versetzt. Dadurch erniedrigte sich der Chrom(VI) -Gehalt von 11,5 ppm auf 0,3 ppm. Sowohl bei Labor- als auch bei Sacklagerung wurde nach verschiedenen Zeiträumen der Chrom(VI) -Gehalt bestimmt. Nach 3 Monaten lagen die Werte noch unter 0,1 ppm und nach 8 Monaten bei 0,3 ppm. Die Lagerstabilität von chromatreduziertem Sackzement ist somit über mehrere Monate gegeben. Einen starken Einfluß auf die Stabilität hat die Lagertemperatur. So ist bei 65°C schon nach 6 Tagen und bei 80°C nach 4 Tagen der Wert von 2 ppm bei den o.g. Zementen wieder überschritten (U-C 98).

Unternehmen D

Von den möglichen Eisen(II)-sulfathydraten ist aus dosiertechnischen Gründen das "Pentahydrat" (Firma Dankalk) am besten geeignet. Über eine Schnekkendosierung wird das Eisensulfat dem Sackzement zugegeben. Ausgehend von 10 ppm Chrom(VI) im Zement konnte mit 0,15% Danferroflex 20 der Grenzwert von 2 ppm Chrom(VI) eingehalten werden. Um aber eine länger anhaltende Chromatreduktion zu bewirken, wird der Zement mit 0,25 - 0,3 Gew.-% Eisensulfat dotiert. Die erzielte Homogenität ist gut, in allen untersuchten Chargen wird ein Chrom(VI)-Gehalt von kleiner 0,6 ppm eingehalten. Eine Lagerfähigkeit von 3 Monaten kann gewährleistet werden. Negative Änderungen hinsichtlich Verarbeitungs- und Anwendungseigenschaften konnten nicht festgestellt werden (U-D 98).

Unternehmen E

Chromatreduziert wurde CEM II/A-L 32,5 R mit mit Ausgangswerten von 10 bis 15 ppm Cr(VI). Das Eisensulfat wurde in einem Durchlaufmischer dem Zement zugegeben. Eine ausreichende Homogenisierung im Produkt konnte erzielt werden. Eine Zugabe von 0,1% Eisen(II)-sulfat verringerte den Gehalt an wasserlöslichem Chrom(VI) soweit, daß dieser mit dem üblichen Analysever-

fahren nicht mehr nachweisbar war. Nach 6 Wochen Lagerung unter üblichen Bedingungen stieg der Gehalt wieder auf Werte größer 2 ppm an. Durch eine Erhöhung der Zugabemenge auf 0,2% konnte die Lagerzeit auf 3 Monate erhöht werden. Es sind noch nicht alle Versuche abgeschlossen. Als Sackqualität wurde zweilagiges Papier mit zusätzlicher PE-Einlage verwendet (U-E 98).

Unternehmen F

Eine Zumahlung von Eisen(II)-sulfat zu Zement erwies sich als weniger effizient als ein Zumischen. Das getestete Heptahydrat verliert bei üblichen Silobedingungen erwartungsgemäß schneller seine Wirksamkeit als bei Sacklagerung. Dieser Effekt müßte mit einer deutlichen Überdosierung kompensiert werden. Eine Zugabe von $\geq 0,2\%$ Eisen(II)-sulfat Heptahydrat durch Einmischen vor der Packmaschine gewährleistet bei üblichen Lagerungsbedingungen eine Chrom(VI)-Reduzierung auf ≤ 2 ppm von bis zu 3 Monaten. Eingesetzt wurden ein CEM I 42,5R und ein CEM I 32,5R mit Chrom(VI) -Ausgangswerten von 8 – 10 ppm (U-F 98).

5.8 Kosten

Für die Zementhersteller setzen sich die anfallenden Mehrkosten aus zwei Anteilen zusammen, den Investitionskosten und den Betriebskosten.

Die Investitionskosten umfassen die Kosten für Planung, Projektierung, Steuerungs- und Regelungstechnik sowie die eigentlichen Umbaukosten. Je nach Größe und individuellen Anforderungen der Packanlage sind die Investitionskosten sehr unterschiedlich. Die Betriebskosten richten sich nach dem Preis des Reduktionsmittels und der benötigten Menge.

6. Situation und Gesetzgebung in anderen Ländern

Australien

Worksafe Australia (vermutlich eine regierungsamtliche Arbeitsschutz-Organisation) gibt Empfehlungen für den Umgang mit frisch angemachtem Zement an Baustellen. Danach sollen die Arbeiter beim Anmachen des Zements eine Eisen(II)-sulfatlösung zugeben. Die Eisensulfatdosierung richtet sich nach dem Chromatgehalt des Zements und der Zementmenge. Es wird darauf hingewiesen, daß die verwendete Eisensulfatlösung nicht älter als eine Woche sein soll. Als weiterer Schutz wird das Tragen von Arbeitskleidung, Handschuhen, Arbeitsschuhen und Augenschutz eingehend angeraten. Es wird auch darauf hingewiesen, daß nicht jede Sorte von Schutzhandschuhen sinnvoll ist. Daneben wird die Verwendung von Hautschutzsalbe und das Händewaschen mit natriumdithionathaltiger Waschlotion empfohlen (Aus 93).

Österreich

Gemäß § 43 Abs.2 des ArbeitnehmerInnenschutzgesetzes, BGBI. 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 (Kra 96).

Dänemark

Seit 1. April 1984 ist gesetzlich vorgeschrieben, daß der Gehalt an wasserlöslichem Chromat in trockenem Zement unter 2 ppm (mg/kg) liegen muß. Der Regierungsbeschuß vom 28.11.1983 ist durch die dänische Gewerbeaufsichtsverwaltung veröffentlicht.

Norwegen

Seit dem 1. Juli 1988 besteht die Pflicht zur Reduzierung des Chromatgehaltes in Zement. Festgelegt am 23.10.1987 vom Amt für Arbeitsschutz in Norwegen.

Schweden

Seit dem 1. Januar 1990 besteht die Pflicht zur Reduzierung des Chromatgehaltes in Zement. Festgelegt durch die staatliche schwedische Chemikalieninspektion am 15.3.1989.

Finnland

Seit dem 1. Januar 1987 besteht die Pflicht zur Reduzierung des Chromatgehaltes in Zement. Festgelegt durch einen Regierungsbeschuß von Juli 1986.

Aufgrund der gesetzlichen Regelungen wird in Skandinavien eine jährliche Zementmenge von etwa 7,2 Mio. t (Dänemark 2,1 Mio. t, Finnland 0,9 Mio. t, Norwegen 1,8 Mio. t und Schweden 2,4 Mio. t) mittels Eisen(II)-sulfat chromatreduziert.

7. Situation und Diskussion in Deutschland

Aus dem Bereich der gewerblichen Berufsgenossenschaften entfallen etwa 22% aller erstmals anerkannten Berufskrankheiten auf Hauterkrankungen, BK 5101 (Schwere oder wiederholt rückfällige Hauterkrankungen, die zur Unterlassung aller Tätigkeiten gezwungen haben, die für die Entstehung, die Verschlimmerung oder das Wiederaufleben der Krankheit ursächlich waren oder sein können). Knapp 40% der Hauterkrankungen entfallen auf das Baugewerbe, wobei Maurer mit 15% an erster Stelle stehen, gefolgt von Fliesenlegern mit 7% und Betonbauern mit 4% (But 85).

Bei Maurern sind Hauterkrankungen und Schwerhörigkeit mit Abstand die häufigsten Berufskrankheiten. Die beruflich anerkannten Hauterkrankungen haben sich von 1978/79 bis Mitte der 80er Jahre von ca. 100 auf ca. 50 Fälle pro Jahr halbiert. Als Grund ist am ehesten anzunehmen, daß die technischen Verbesserungen in dieser Zeit den direkten Kontakt zu Zement und Mörtel bei Maurern verringert haben. Seither ist die Zahl der beruflich anerkannten Hauterkrankungen jedoch konstant geblieben. Zuletzt waren es ca. 60 erstmalige Anerkennungen pro Jahr. Bei der Verursachung standen "Chromate und Dichromate", sowie "Zement" und "Mörtel" mit 70-80% an erster Stelle (Hof 98).

Insgesamt werden pro Jahr in Deutschland von den Berufsgenossenschaften etwa 310 Fälle von zementverursachten Hauterkrankungen als Berufskrankheit anerkannt. Davon sind etwa 130 Versicherungsfälle, bei denen die Betroffenen ihren Beruf aufgeben und mit einer BK-Rente entschädigt werden. Durch Renten und Behandlungskosten entstehen den Berufsgenossenschaften dadurch jährlich Kosten von ca. 70 Mio. DM. Bezogen auf die Anzahl oder das Alter der Erkrankten, war während der letzten Jahre keine wesentliche Bewegung in der Krankenstatistik zu beobachten (Rüh 94).

Tafel 3: Berufskrankheitsverdacht bestätigt, zementverursachtes Hautekzem

Jahr	neue BK-Renten	anerkannt, ohne Rente	kein Versicherungsfall	Summe
Mittelwert 1980-1990	128	11	186	325
1992	130	13	118	261
1993	140	10	191	341
1994	115	13	156	284
1995	149	20	177	346
1996	116	35	181	332

Um den Arbeitsschutz bei den betroffenen Berufsgruppen zu verbessern, wurde 1992 die Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 613 "Ersatzstoffe, Ersatzverfahren und Verwendungsbeschränkungen für chromathaltige Zemente und chromathaltige zementhaltige Zubereitungen" erarbeitet. Vertreter der Bau-Berufsgenossenschaften, der Ärzteschaft (Dermatologen, Toxikologen, Arbeitsmediziner) sowie der Hersteller und Verwender von Zementen und zementhaltigen Produkten waren daran beteiligt. Durch die TRGS wurde das Ersatzstoffgebot nach § 16 der GefStoffV umgesetzt. Zemente und zementhaltige Zubereitungen sind als chromatarm zu bezeichnen, wenn sie weniger als 2 ppm lösliches Chrom(VI), bezogen auf die Trockenmasse, enthalten. Anwender, wie z.B. Baustellenbetreiber sind dadurch zur Verwendung chromatärmer Baustoffe angehalten, wenn diese verfügbar sind.

Eine TRGS hat empfehlenden Charakter und ist nicht rechtsverbindlich (TRG 92).

Zur schnelleren Umsetzung der TRGS 613 und zur Verbesserung des Arbeitsschutzes haben 1997 die Zementhersteller, die Berufsgenossenschaften, der Zentralverband des Deutschen Baugewerbes, der Hauptverband der deutschen Bauindustrie und die IG Bauen-Agrar-Umwelt in einem gemeinsamen Bündnis

gegen die Maurerkrätze ein Maßnahmenbündel beschlossen. Dieses beinhaltet die flächendeckende Bereitstellung von chromatarmen Sackzement, eine Aufklärungskampagne in Form von Informationsmaterial für die händische Verarbeitung und verbesserten persönlichen Arbeitsschutz, in Form von speziellen Schutzhandschuhen⁹ sowie Hautpflegemaßnahmen (VDZ 97).

Seit Juli 1997 ist in Deutschland chromatärmer Sackzement flächendeckend zu erhalten. Die Nachfrage und der bisherige Absatz sind aber deutlich hinter den Erwartungen geblieben. Ursachen hierfür sind höhere Preise der Sackware im Baustoffhandel, häufig noch Unkenntnis bei Anwendern, daß chromatärmer Zement verfügbar ist, sowie oftmals ein mangelndes Problembewußtsein gegenüber der Krankheit Zementdermatitis.

Daher wurden in 1998 gemeinsame und bilaterale Gespräche zwischen Zementanwendern, BauBGs, Arbeitsschutzmätern, Baustoff-Fachhandel und der Zementindustrie geführt, um die weitere Vorgehensweise abzustimmen (Spr 98, Sch 98).

In Deutschland werden derzeit etwa 32 Millionen Tonnen Zement pro Jahr verbraucht. Etwa 5,5 Millionen Tonnen (16 % der gesamten Zementmenge) werden überwiegend manuell verarbeitet¹⁰ (Bild 2).

Für diesen Teil der Zementproduktion erscheint eine Chromat reduktion als Vorsorgemaßnahme sinnvoll, hierdurch werden etwa 80% des Gefährdungspotentials abgedeckt.

Geht man bei einer Reduzierung von einem Bedarf an 0,4 Gew.% Eisen(II)-sulfat aus, werden hierfür in Deutschland jährlich etwa 17.000 Tonnen Eisen(II)-sulfat benötigt.

⁹ Bei den speziellen Schutzhandschuhen handelt es sich um nitrilgetränkte Baumwollhandschuhe, die nicht wie Lederhandschuhe feuchtigkeitsdurchlässig sind und selber Chrom- oder Kunststoffallergien auslösen können.

¹⁰ In Deutschland wurden 1997 etwa 34.300.000 Tonnen Zement verarbeitet. Davon entstammten etwa 28.800.000 Tonnen der Inlandsproduktion und etwa 5.500.000 Tonnen dem Import.

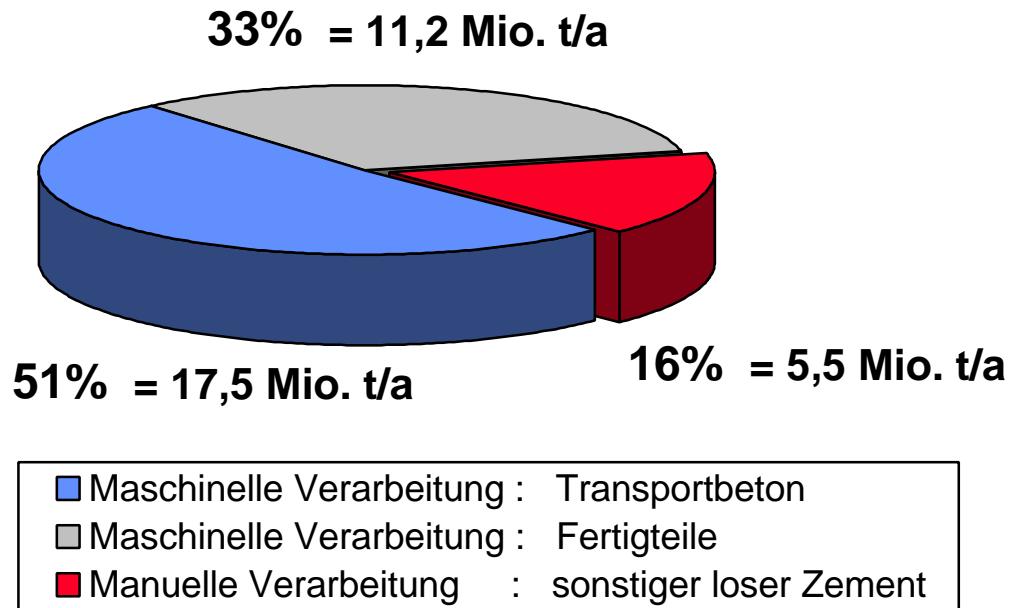


Bild 2: Zement in manueller und maschineller Verarbeitung

Der in Deutschland überwiegend manuell verarbeitete Zement geht in mehrere Verwendungsbereiche. Im Einzelnen handelt es sich um die in Bild 3 dargestellten Teilströme.

Im Nachklang zu der Vielzahl von Gesprächen hat sich 1998 ein gemeinsamer Gesprächskreis „Chromatarme Zemente und Produkte“ gebildet. Dieser setzt sich aus Vertretern der Zementindustrie, der Hersteller zementhaltiger Produkte, des Baustoff-Fachhandels, des Baugewerbes, der Bauindustrie, der Bau-Berufsgenossenschaften, der Gewerkschaften sowie der staatlichen Arbeitsschutzbehörden zusammen. Der Gesprächskreis hat sich zum Ziel gesetzt, durch effiziente sowie technisch und wirtschaftlich sinnvolle Maßnahmen die beim Umgang mit Zement und zementhaltigen Produkten auftretende Chromatallergie (Maurerkrätze) wirkungsvoll zu bekämpfen.

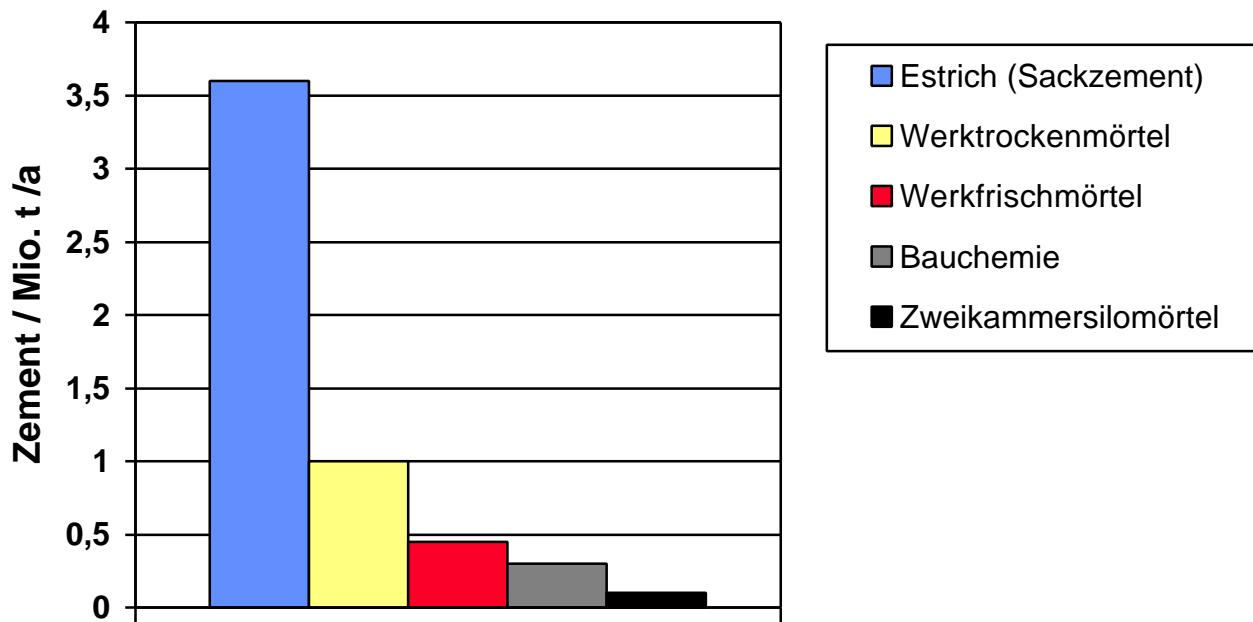


Bild 3: Teilströme des überwiegend manuell verarbeiteten Zementes in Deutschland

Die erforderlichen Maßnahmen wurden am 18.12.1998 gemeinsam in einer Branchenregelung (Ges 98) formuliert. Danach sollen nach kurzer Zeit nur noch chromatarme zementhaltige Produkte für die manuelle Verarbeitung zum Einsatz kommen sowie im Bereich des persönlichen Arbeitsschutzes, durch das Tragen von nitrilgetränkten Baumwollhandschuhen, eine verbesserte Prophylaxe erreicht werden.

Ein Lenkungsgremium begleitet die Maßnahmen. Nach fünf Jahren werden alle Ergebnisse und Erfahrungen im Rahmen einer Bilanz-Konferenz vorgestellt.

9. Zusammenfassung

Wasserlösliches Chrom(VI) gilt als Auslöser der allergischen Zementdermatitis. Bis auf Weißzement läßt sich in der Regel in allen handelsüblichen Zementen nach Zutritt von Wasser wasserlösliches Chrom(VI) nachweisen. Je nach Zementart, Herstellungsverfahren und eingesetzten Rohstoffen liegt dieser Anteil zwischen 0 und 0,004 Gew.-% (entsprechend 40 ppm).

Voraussetzung für eine allergische Zementdermatitis ist eine Sensibilisierung des Körpers gegenüber Chrom(VI). Eine Sensibilisierung wiederum bedarf eines fortgesetzten Hautkontakts mit Chrom(VI). Je nach Dauer und Menge der Exposition kann es, meist nach 10 bis 20 Jahren, zum allergischen Krankheitsausbruch kommen. Beschleunigt wird eine Sensibilisierung durch endogene Veranlagungen, coallergene Faktoren sowie durch die alkalisch irritativen Eigenschaften des Zementleims. In Abhängigkeit von den individuellen Voraussetzungen kann es im Einzelfall auch schon nach wenigen Monaten bis Jahren zur Sensibilisierung und zu allergischen Zementekzemen kommen. Betroffen sind davon die sogenannten Atopiker.

Ein sensibilisierter Mensch muß nicht zwangsläufig an Hautekzemen erkrankt sein. Jedoch kann jederzeit mit einem Ausbruch von Krankheitssymptomen gerechnet werden. Umgekehrt muß ein Arbeiter mit berufsbedingten Zementekzemen nicht chromatallergisch sein. Die Ekzeme sind dann entweder irritativen Ursprungs oder auf eine andere Kontaktallergie zurückzuführen.

Ein optimaler persönlicher Arbeitsschutz, der den direkten Hautkontakt mit Zementleim oder einer wässrigen Zementzubereitung verhindert, ist daher aus zweierlei Gründen notwendig und sinnvoll. Erstens werden irritative Hautschäden vermieden bzw. weniger wahrscheinlich. Zweitens wird der Kontakt mit Chrom(VI) unterbunden oder zumindest verringert. Sowohl durch die geminderte Exposition als auch die reduzierte irritative Hautschädigung ist in Folge eine Sensibilisierung sowie eine Erkrankung weniger wahrscheinlich.

Die allgemein gebräuchliche Bezeichnung "Maurerkrätze" bezeichnet die durch

Zement und zementhaltige Zubereitungen verursachten Hautekzeme. Dabei wird nicht zwischen irritativen und allergischen Erkrankungen unterschieden. Gleiches gilt auch für die nach Berufskrankheitenverordnung anerkannten Berufskrankheiten BK 5101. Unter dieser Kategorie sind sowohl irritative als auch allergische Hautkrankheiten sowie Mischformen enthalten. Im Bereich der gewerblichen Berufsgenossenschaften fallen für Krankenbehandlungen und Berufskrankheitenrenten bei Zementekzemen jährlich Kosten von ca. 70 Millionen DM an. Jährlich werden ca. 300 Fälle neu als berufsbedingt erkrankt, mit Ursache Zement, anerkannt. Davon wird in ca. 130 Fällen jeweils Rente gezahlt.

Die Verbreitung von Zementekzemen ist in den Berufsgruppen der Bauwirtschaft nicht einheitlich. Speziell die Berufsgruppen, die Zement oder zementhaltige Zubereitungen von Hand verarbeiten, wie z. B. Maurer, Estrich- und Fliesenleger, sind überdurchschnittlich betroffen. Der Anteil der allergisch erkrankten Arbeiter beträgt nach Literaturangaben ca. 5 bis 15 %. Daneben existiert die Gruppe der irritativ Geschädigten, deren Zahl sehr unterschiedlich, teils höher, teils niedriger, eingeschätzt wird. In der Durchschnittsbevölkerung ist der Anteil der Chromatallergiker etwa halb so hoch wie im Baugewerbe. Eine Vielzahl von Studien beschäftigt sich mit berufsbedingten, chromatallergischen Hautkrankheiten. Eine gemeinsame Analyse ist jedoch nicht möglich, da zu den Untersuchungen Patienten aus unterschiedlichen Berufsgruppen herangezogen und keine einheitlichen Untersuchungsmethoden angewandt wurden.

Zur Feststellung einer allergischen Zementdermatitis wird in der Regel ein Läppchentest durchgeführt. Durch die Hautreaktion des erkrankten Probanden auf eine Chromatlösung definierter Konzentration und definierter Einwirkzeit wird der vorhandene Sensibilisierungsgrad festgestellt. Als Testlösung findet im allgemeinen eine 0,5 % Kaliumdichromatlösung Verwendung. Im Vergleich zu dem im Zementleim vorkommenden Chrom(VI) hat man es hier mit einer ca. 100 bis 1000fach überhöhten Konzentration zu tun. Mit dem Test ist es möglich eine Chromatallergie von sonstigen Allergien oder einer irritativen Erkrankung

zu unterscheiden. Atopisch bedingte Erkrankungsursachen können so jedoch nicht erkannt werden. Für eine eindeutige Krankheitszuordnung bedarf es ergänzend einer Betrachtung der individuellen Erkrankungsgeschichte (Anamnese).

Maßnahmen zur Verhinderung von Zementekzemen lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Erstens, die Vermeidung von Hautkontakt mit dem Allergen, zweitens, die allergenbezogene Prophylaxe. Zur Vermeidung von Hautkontakt ist ein optimaler persönlicher Arbeitsschutz notwendig. Hautcremes mit Schutzschild- und oder Reduktionswirkung gehören genauso dazu, wie die richtigen (wasserundurchlässigen, chromatfreien) Arbeitshandschuhe und Arbeitsschuhe. Unter allergenbezogener Prophylaxe wird die Verwendung chromatfreier bzw. chromatärmer Zemente verstanden. Entweder sind diese rohstoffbedingt oder durch Verwendung von Chromatreduzierern arm an wasserlöslichem Chrom(VI). Einzig Eisen(II)-sulfat hat sich bisher sowohl aus technischer als auch aus wirtschaftlicher Sicht als Reduzierungsmittel bewährt.

In den skandinavischen Ländern wird bereits seit mehreren Jahren chromat-reduzierter Zement hergestellt und eingesetzt. Dieser darf nach Gesetz maximal 2 ppm wasserlösliches Chrom(VI) enthalten.

In Finnland und Dänemark ist die Zahl der zementbedingten Chromatekzeme in der Vergangenheit zurückgegangen. Die Studien von Roto (Finnland) und Avnstorop (Dänemark) können aber keinen Zusammenhang zwischen festgestelltem Krankenrückgang und Chromatreduzierung der Zemente belegen. Sowohl Avnstorop als auch Roto stellen fest, daß ein Zusammenhang nur vermutet werden kann und die durchgeführten Untersuchungen keine gesicherten Schlußfolgerungen erlauben.

Einige Untersuchungen beschäftigten sich mit der Frage, ab welcher Chrom(VI)-Konzentration eine allergische Hautreaktion bei sensibilisierten Menschen eintritt. Diese sogenannte Schwellen- oder Grenzkonzentration ist nicht einheitlich bestimmt. Werte zwischen 1 und 18 ppm sind in der Literatur

veröffentlicht. Die ermittelten Grenzwerte beziehen sich allein auf bereits sensibilisierte, d. h. allergische Patienten und sind individuell stark von endogenen Faktoren geprägt. Eine Sensibilisierungswahrscheinlichkeit, in Abhängigkeit von der Chromatkonzentration, kann für gesunde Personen mit dieser Form von Untersuchung nicht abgeleitet werden. Dazu sind Langzeituntersuchungen notwendig, die aber bisher noch nicht durchgeführt oder veröffentlicht wurden.

Technische Erfahrungen zur Chromat reduzierung liegen allein mit Eisen(II)-sulfat vor. In Skandinavien wird das Eisensulfat vor der Mahlstufe des Klinkers zusammen mit dem Calciumsulfat in die Mühle gegeben. Nach der Mahlung ist das Eisensulfat gut im Zement homogenisiert. Durch die hohen Temperaturen bei der Mahlung kann das Eisensulfat seine Reduktionswirkung teilweise verlieren, wodurch eine Überdosierung notwendig wird. Problematisch ist ebenfalls die Lagerstabilität. Nur in gut geschlossenen Systemen, ohne hohe Lagertemperatur, hält die Reduktionswirkung einige Monate an.

In Deutschland wird Sackzement bereits seit Juli 1997 flächendeckend angeboten. Danach bleibt Sackzement mit 0,2 bis 0,3 % Eisen(II)-sulfat Tetrahydrat unter günstigen Lagerbedingungen wenigstens 3 Monate chromatarm. Will man längere Lagerzeiten garantieren, muß die Zugabemenge an Eisen(II)-sulfat erhöht werden.

In Deutschland hat sich 1998 der Gesprächskreis „Chromatarme Zemente und Produkte“ gebildet. Dieser besteht aus Vertretern der Zementindustrie, der Hersteller zementhaltiger Produkte, des Baustoff-Fachhandels, des Baugewerbes, der Bauindustrie, der Bau-Berufsgenossenschaften, der Gewerkschaften sowie der Staatlichen Arbeitsschutzbehörden. Der Gesprächskreis hat sich zum Ziel gesetzt, durch effiziente sowie technisch und wirtschaftlich sinnvolle Maßnahmen die beim Umgang mit Zement und zementhaltigen Produkten auftretende Chromatallergie (Maurerkrätze) wirkungsvoll zu bekämpfen. Die hierzu erforderlichen Maßnahmen in Form einer Branchenregelung wurden am 18.12.1998 gemeinsam formuliert (Ges 98).

Tafel 4: Tabellarische Auflistung der Literatuaussagen zur Verbreitung von Chromatdermatitis

Studie	Basis der Studie (Zahl der in die Studie einbezogenen Personen)	In die Untersuchung einbezogene Personen- gruppe	Zahl der mit Läppchentest auf Cr(VI)-Empfindlichkeit untersuchten Personen	Zahl der Probanden mit positiver Reaktion/ Angabe in %	Kommentar
Jae 50	32 Arbeiter mit Zementekzemen		32	30/94 %	Zusammenhang zwischen Chromatallergie und Zementekzem
Pir 54	1 227 Arbeiter aller Berufsgruppen	164 Bauarbeiter	90 mit Zementekzemen	74/82 %	Zusammenhang zwischen Chromatallergie und Zementekzem
Mie 55	42 Arbeiter mit Zementekzemen		42	39/93 %	Bestimmung von Chromatschwellenwerten
Hov 70	21 Arbeiter mit Zementekzemen	366 Maurer	21	17/81 %	Verbreitung von Zementekzemen
Per 74	95 Bauarbeiter			1/ 1 % der Bauarbeiter	Verbreitung von Chromatallergie und Zementekzemen
Fre 75	1 752 mit berufsbedingter Dermatitis			/27 % bei Männern	Verbreitung berufsbedingter Dermatitis
Cem 81	1 6571 Patienten aus Hautklinik			/4-5 % der Patienten	Verbreitung berufsbedingter Dermatitis, die Hälfte der Patienten hatte Kontakt zu Zement
Pel 83	1 159 Patienten versch. Berufsgruppen mit berufsbedingten Hautekzemen	206 davon Bauarbeiter	499 Patienten mit Ekzemen	79/ 6,8 % aller Patienten 32/15,5 % der Bauarbeiter 100/20 %	Verbreitung von Chromatallergie
Coe 84	1 661 Arbeiter aller Berufsgruppen 1 691 Bauarbeiter	142 mit Hautkrankheit 185 mit Hautkrankheit	76 mit Ekzemen 126 mit Ekzemen 307 ohne Ekzem	14/11 % 8/ 2,6 %	Verbreitung von Chromatallergie und Zementekzemen
Free 86	351 200 Bauarbeiter			54/ 0,012 % aller Bauarbeiter	Neue Fälle von Zementekzemen innerhalb eines Jahres
Rei 86	Arbeiter aus zementverarb. Betrieben	690 chromatarm 765 chromatreich	5 mit Ekzemen 85 mit Ekzemen	/ 0,7 % der Arbeiter /11 % der Arbeiter	Vergleich von Arbeitern mit Kontakt zu unterschiedlichen Chrom(VI)-Konzentrationen in Zement

Studie	Basis der Studie (Zahl der in die Studie einbezogenen Personen)	In die Untersuchung einbezogene Personen- gruppe	Zahl der mit Läppchentest auf Cr(VI)-Empfindlichkeit untersuchten Personen	Zahl der Probanden mit positiver Reaktion/ Angabe in %	Kommentar
Fär 86	Patienten aus Hautklinik	1975: 319 1980: 163 1985: 187		31/ 9,7 % 6/ 3,7 % 14/ 7,5 %	Zeitliche Änderung der Verbreitung von Chro- matallergie
Rüp 87	Chromatallergiker		48 Chromatallergiker		Untersuchung dient der Bestimmung von Sch- wellenwerten
Gai 87	8 247 Patienten aller Berufsgruppen		alle bei Bauarbeitern	/ 8,8 % /16,1 %	Verbreitung von Chromatallergie
Avn 83	in 1981: 1111 Bauarbeiter mit Kontakt zu feuchtem Zement, statistisch her- ausgesucht	717 Maurer und Assisten- ten	683	30/ 4,4 %	Verbreitung allergischer Zementekzeme
Avn 89a,b	in 1981: 238 Arbeiter mit Kontakt zu feuchtem Zement	196 Arbeiter aus Betonfertig- teilproduktion	190	20/ 10,5 %	Auswirkung von chromatarmen Zement auf die Verbreitung von Zementekzemen, 17 (8,9%) hatten allergische Ekzeme
Avn 91/93	in 1987: 229 Arbeiter mit Kontakt zu feuchtem Zement, Beginn der Berufs- tätigkeit erst nach 1981	229 Arbeiter aus Beton- fertigteilproduktion	227	6/ 2,6 %	Auswirkung von chromatarmen Zement auf die Verbreitung von Zementekzemen, 3 (1,3%) hatten allergische Ekzeme
Med 90	16 584 Arbeiter aller Berufsgruppen	5,4 % mit Ekzemen 3,6 % der Betonarbeiter 7,1 % der Zementarbeiter	1 081 Patienten	/ 1,5 %	Verbreitung berufsbedingter Handekzeme bei verschiedenen Berufsgruppen einer Industrie- stadt
Hal 92	120 Arbeiter mit berufsbedingter Chromatdermatitis	65 % davon Bauarbeiter			Aussagen zur zeitlichen Entwicklung der Krankheit
Wal 91	993 Arbeiter mit berufsbedingter Hautkrankheit	71 % irritat. Kontaktderma- titis 38 % allerg. Kontaktderma- titis		/37 % aller sensibilisierten Männer	Verbreitung von Hautkrankheiten in allen Be- rufsgruppen und Häufigkeiten der verschie- denen Allergene
Con 95	449 Bauarbeiter mit Hautkrankheit	43,4 % mit allergischer 15,8 % mit irritativer Kontaktdermatitis	408	172/42,1 %	Verbreitung von Chromatallergie bei Bauarbei- tern
Irv 94	5 900 Bauarbeiter 800 Grouter	332 mit Dermatitis 111 mit Dermatitis	180 86	96/53 % 56/65 %	Verbreitung von Ekzemen bei britischen Arbei- tern des Eurotunnelbaus, Mörtelverarbeiter haben die höchste Krankenrate

Studie	Basis der Studie (Zahl der in die Studie einbezogenen Personen)	In die Untersuchung einbezogene Personen- gruppe	Zahl der mit Läppchentest auf Cr(VI)-Empfindlichkeit untersuchten Personen	Zahl der Probanden mit positiver Reaktion/ Angabe in %	Kommentar
Gei 95	5 706 Arbeiter mit Hautkrankheit, nicht aus dem Baubereich	26,7 % mit allergischer 11,4 % mit irritativer Kon- taktderm.	5 143 davon	365/ 7,1 %	Verbreitung berufsbedingter Chromatallergien
	205 aus dem Baubereich	45,9 % mit allergischer 14,6 % mit irritativer Kon- taktderm.	191 davon	61/31,9 %	
Rot 95,98	913 Bauarbeiter 707 Arbeiter aus Betonfertigteilpro- duktion		836 642	57/ 6,8 % 57/ 8,9 %	Untersuchung wurde vor der Einführung chro- matarmen Zements in Finnland durchgeführt
Zac 96	4 511 Patienten		alle	79/ 1,8 %	Nur 10 chromatsensitive Patienten hatten Kontakt zu Zement
Ols 98	Männl. Patienten einer Londoner Hautklinik	im Jahr 1982/83 im Jahr 1992/93	1 629 1 271	65/ 4,0 % 54/ 4,25 %	Verbreitung von Chromatallergien

Literaturverzeichnis

All 83 Allenby, Goodwin; Contact Dermatitis 9 (1983), S.491-499
Influence of detergent washing powders on minimal eliciting patch test concentrations of nickel and chromium

Amp 75 Amphoux, Robin; Berufsdermatosen 23 (1975) 6, S. 214-226
Doppelblindversuch mit einer Schutzsalbe (Ivosin) an den Händen von Zementarbeitern

Ann 98 Anneliese Zementwerke; 1998, Persönliche Mitteilung

Aus 93 Australien; Australische Regierung (1993)
Cement Dermatitis

Avn 83 Avnstorop; Ph.D. Thesis, Kopenhagen (1983)
Cementeksem blandt danske arbejdere beskaeftiget pa byggepladsen og i industrien

Avn 89a Avnstorop; Contact Dermatitis 20 (1989), S.365-371
Follow-up of workers from the prefabricated concrete industry after the addition of ferrous sulphate to danish cement

Avn 89b Avnstorop; Acta Derm Venereol 69 (1989), S. 151-155
Prevalence of cement eczema in denmark before and since addition of ferrous sulfate to danish cement

Avn 91 Avnstorop; Contact Dermatitis 25 (1991), S. 81-88
Risk factors for cement eczema

Avn 93 Avnstorop; Acta Dermato-Venereologica Suppl. 179 (1993)
Cement Eczema - an epidemiological intervention study

Bha 93 Bhatty; PCA Research and Development Information No.1971 (1993)
Chromium in Portland Cement: Literature Review

Bia 98 Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften, ZIGUV, (1998)
Krankenstatistik zu zementverursachter Hautekzeme

Bru 90b Bruze, Fregert, Gruvberger; Dermatologic clinics 8 (1990) 1, S. 173-176
Patch Testing with cement containing iron sulfate

Bru 90a Bruze, Gruvberger, Hradil; Acta Dermato-Venereologica 70 (1990), S. 160-162
Chromate sensitization and elicitation from cement with iron sulfate

Bur 71 Burckhardt, Frenk, Sepibus, Paschoud, Szadurski, Schwarz;
Dermatologica 142 (1971), S.271-273
Abschwächung der ekzematogenen Wirkung des Zementes durch Ferrosulfat

Bur 69 Burckhardt, Szadurski; Verein Schweizerische Zement- Kalk- Gips Fabrikanten, Jahresbericht (1969), S.82-86
Untersuchungen über die prophylaktische Wirkung des Ferrosulfates beim Zementekzem

Bur 83 Burrows; Chromium: metabolism and toxicity CRC Press (1983), S. 137-163
Adverse chromate reactions on the skin

But 85 Butz; Das Berufskrankheitengeschehen - eine exemplarische Darstellung über ausgewählte Berufskrankheiten; Schriftenreihe des Hauptverb. Gewerb. BG (1985)

Cas 95 Cassar, Italcementi S.p.A.; Europ. Patent 0 697 380 A20
Chromate free cements and a process for preparing them

Cav 95 Cavelier, Foussereau; Dermatosen 43 (1995) 3, S. 100-112
Kontaktallergie gegen Metalle und deren Salze

Che 98 Chemische Werke Zell-Wildshausen; (1998)
Technische Merkblätter zu Hansa CR 95 und Hansa CR 33

Cem 81 Cementa AB; eigene Veröffentlichung (1981)
The prevention of chromium eczema developed by contact with cement

Coe 84 Coenraads, Nater, Jansen, Lantinga; Clin. Exp. Derm. (1984) 9, S. 149-158
Prevalence of Excema and Other Dermatoses of the Hands and Forearms in Construction Workers in the Netherlands

Con 95 Conde-Salazar, Guimaraens, Villegas, Romero; Contact Dermatitis 33 (1995), S. 226-230
Occupational allergic contact dermatitis in construction workers

Dan 96 Dankalk A/S; (1996)
Sicherheitsdatenblatt für Eisen(II)sulfat

Del 92 Delles, Kanare, Padhyara, Broton; Portland Cement Association (1992)
An Analysis of Selected Trace Metals in Cement and Kiln Dusts

Den 54 Denton, Keenan, Birmingham; J of Invest. Dermatol. 23 (1954), S. 189-192
The Chromium Content of Cement and its Significance in Cement Dermatitis

DIB 95 Deutsches Institut für Bautechnik; Mitteilung des DIB (1995)
Allgemeine bauaufsichtliche Zulassung für Eisen(II)-sulfat als Betonzusatzmittel

Dyc 93 Dyckerhoff AG; Deut. Offenlegungsschrift DE 43 21 077 A1
Verfahren zur Depression der Allergien verursachenden Wirkung von wasserlöslichem Cr(VI) in Zementen und/oder zementhaltigen Zubereitungen

Dyc 94 Dyckerhoff AG; Europ. Patentschrift EP 0630869 B1
Verfahren zur Verringerung von wasserlöslichem Cr(VI) in Zementen und/oder zementhaltigen Zubereitungen

Ecs 94 Scientific Advisory Committee, European Commission CSTE/93/12/COM (1994)
Scientific advisory committee to examine the toxicity and ecotoxicity of chemical compounds

EII 86 Ellis, Freeman; Australian Cement and Concrete Association (1986)
Dermatitis due to chromate in cement

Fär 86 Färn; Contact Dermatitis 15 (1986), S. 298-299
Changing Patterns in chromate allergy

FIZ 98 Forschungsinstitut der Zementindustrie Düsseldorf, 1998
Technische Berichte zu Energie- und Stoffbilanzen von Zementöfen

Free 86 Freeman; Aust. J. Derm. 27 (1986), S. 104-106
Dermatitis due to chromate in cement part2: Incidence of cement dermatitis in Australia

Fre 66 Fregert, Rorsman; Acta derm.-venereol. 46 (1966), S. 144-148
Allergy to chromium nickel and cobalt

Fre 72 Fregert, Gruvberger; Berufsdermatosen 20 (1972) 5, S. 238-248
Chemical Properties of Cement

Fre 73a Fregert, Gruvberger; Acta Dermatovener 53 (1973), S.276-270
Factors decreasing the content of water-soluble chromate in cement

Fre 73b Fregert, Gruvberger; Acta Dermatovener 53 (1973), S.225-228
Correlation between alkali sulphate and water-soluble chromate in cement

Fre 75 Fregert; Contact Dermatitis 1 (1975), S. 96-107
Occupational dermatitis in a 10 year material

Fre 78 Fregert, Gruvberger; Contact Dermatitis 4 (1978), S.14-18
Solubility of cobalt in cement

Fre 79 Fregert; RILEM Symposium (1979)

Prevention of skin diseases due to fresh concrete

Fre 81 Fregert; British Jour. of Dermatology 105 (1981) 21.7, S.7-9
Chromium valencies and cement dermatitis

Fri 95 Frias, Rojas; Cement and Concrete Research 25 (1995) 2, S.433-439
Determination and Quantification of total chromium and water soluble chromium contents in commercial cements

Fri 94 Frias, Rojas, Garcia, Luxan; Cement and Concrete Research 24 (1994) 3, S. 533-541
Contribution of toxic elements: Hexavalent Chromium in materials used in the manufacture of cement

Ful 93 Fullerton, Gammelgaard, Avnstorop, Menne; Contact Dermatitis 29 (1993), S. 133-137
Chromium content in human skin after in vitro application of ordinary cement and ferrous-sulphate-reduced cement

Gai 87 Gailhofer, Ludvan; Dermatosen 35 (1987) 1, S. 12-16
Zur Änderung des Allergenspektrums bei Kontaktekzemen in den Jahren 1975-1984

Gaw 84 Gawlicki; MIMBIO (1984)
Rapid hardening cement manufactured in Goradze plant

Gei 95b Geier, Schnuch; American Journal of Contact Dermatitis (1995) 6
A comparison of contact allergies among construction and nonconstruction workers attending contact Dermatitis Clinics in Germany

Gei 95a Geier, Struppek; Dermatosen 43 (1995) 2, S. 75-80
Anamnese-Auxilium für die berufsdermatologische Untersuchung von Maurern, Betonbauern, Fliesenlegern und Angehörigen verwandter Berufe

Ges 98 Gesprächskreis „Chromatarme Zemente und Produkte“, Düsseldorf 18.12.1998

Gis 98 Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von Chromat in Zement (1998); herausgegeben von der GISBAU und dem BIA

Gla 98 Glasser, in LEA's Chemistry of Cement and Concrete 4th ed., John Wiley (1998)
Kapitel 5.4.4 Distribution of minor cationic components in clinker phases, S. 217-218

Goh 96 Goh, Gan; Contact Dermatitis 34 (1996), S. 51-54
Change in cement manufacturing process, a cause for decline in chromate allergy?

Goh 86 Goh, Kwok; Dermatosen 35 (1987) 3, S. 109
Chromat-Gehalt asiatischer Zemente

Got 76 Goto, Ninaki; Tokyo Nogyo Daigaku Nogaku Shuhu
Studies of an analytical method for hexavalent chromium determination in soils by atomic absorption spectrometry

Hal 92 Halbert, Gebauer, Wall; Contact Dermatitis 27 (1992), S. 214-219
Prognosis of occupational chromate dermatitis

Hei 98 Heidelberger Technology Center, 10/1998
Mitteilung zur Prüfung des Chromat-Gehaltes an Sackzementen

Hjo 95 Hjorth; World Cement (1995) 9
The occurrence and prevention of cement eczema

Hoh 94 Hohberg; Forschungsbericht ibac Nr. F 456+457 (1994)
Eisen(II)-sulfat als Zement- bzw. Betonzusatzmittel

Hol 85 Hollemann, Wiberg; Lehrbuch für Anorganische Chemie (1985)

Hof 98 Hoffmann et al.; Gesundheitsgefahren bei Maurern, Abschlußbericht (1998); Schriftenreihe Arbeitssicherheit und Arbeitsmedizin in der Bauwirtschaft

Hor 71 Hornain; Revue des Materiaux de Construction (1971)
The distribution of transition metals and their influence on some properties of clinker

and cement

Hov 70 Hovding; Dissertation, Bergen , Norwegen (1970)
Cement eczema and chromium allergy: an epidemiological investigation

Hun 60 Hunziker, Musso; Dermatologica (1960)
A propos leczema au ciment

Iml 87 Imlach; Holderbank News (1987) 1, S.16-18
Chrom und das Feuerfestmaterial für den Drehofen

Ipp 87 Ippen, Fuchs; Dermatosen 35 (1987) 5, S. 181-182
Berufsdermatosen

Irv 94 Irvine, Pugh, Hansen, Rycroft; Occup. Med. 44 (1994), S. 17-23
Cement dermatitis in underground workers during construction of the channel tunnel

Jac 87 Jakobsen, Cementa AB; SWE 448,721
Metallic Iron-containing cement

Jae 50 Jaeger, Pollani; Dermatologica 100 (1950), S.207-215
Tests épicutanés aux bichromates, positifs dans l'eczéma au ciment

Joh 72 Johansen; Cement and Concrete Research 2 (1972), S.33-42
Solid Solution of Chromium in Ca_3SiO_5

Jus 96 Justnes; nicht veröffentlicht (1996)
De-chromatized cement for the health of the end-user

Jus 98 Justesen; (1998)
mündliche Mitteilung

Kat 86 Katz, Salem; Spectroscopy
Comparison of spectrophotometric methods for the determination of hexavalent chromium in whetlerite

Kem 89 KEM I National Chemicals Inspectorate; Mitteilung des KEM I (1989)
The national chemicals inspectorate general instructions with regard to the regulations on chromium in cement

Ker 94 Kersting, Adelmann, Breuer; Staub-Reinhaltung der Luft 54 (1994), S. 409-413
Bestimmung des Chrom-VI-Gehaltes in Zementen

Keu 80 Keucher, Reifenstein, Pätzold; Baustoffindustrie 3 (1980), S.4-6
Über den Einfluß von Eisen-II-Sulfaten auf die Eigenschaften von Zementmörtel und Beton

Kla 98 Klaska, private Mitteilung (1998)

Kle 92 Klemm; ASTM Meeting Report (1992)
Hexavalent Chromium in Portland Cement

Kor 81 Korallus, Loenhoff; Arbeitsmedizin Sozialmedizin Präventivmedizin 16 (1981) 12, S. 285-289
Arbeitsmedizinische und epidemiologische Erfahrungen mit der Herstellung und Verarbeitung von Chromaten

Kra 96 Kratz; Umweltbundesamt Österreich (1996)
Argumente für eine verpflichtende Reduktion des Chromatgehaltes in Zementen

Lar 91 Larsen; WO 91/15435
A cement composition and method for producing same

Lee 88 Lee, Goh; Contact Dermatitis 18 (1988), S. 89-93
Occupational dermatosis among chrome platers

Lüc 88 Lück, Jentsch; Contact Dermatitis 19 (1988), S. 154-155
Chromium dermatitis caused by epoxy resin

Lüc 85 Lück, Lenzner; Arbeitshyg. Inf. Bauwes. 21 (1985) 5, S. 133 ff
Aktuelle Aspekte zur Prävention der Berufsdermatosen im Bauwesen

Mal 63 Mali, Van Kooten, Van Neer ; J. Invest. Derm. 41(1963), S. 111-122
Some aspects of the behavior of chromium compounds in the skin

Mal 64 Mali, Van Kooten, Van Neer; Acta Dermatovenereol 44(1964), S. 44-48
Some aspects of the behavior of chromium compounds in the skin

Mar 08 Martial; Presse Med. 64 (1908), S. 507-508
"Gale" du ciment

Mar 77 Marston, Knight; Analyst (1977)
Determination of divalent and hexavalent chromium in slags

Med 90 Meding, Swanbeck; Contact Dermatitis 22 (1990), S. 13-23
Occupational hand eczema in an industrial city

Mie 55 Miescher, Amrein, Leder; Dermatologica 110 (1955), S. 266-283
Chromatüberempfindlichkeit und Zementekzem

Moc 85 Mocak, Vanickova, Labuda; Mikrochimica Acta (1985)
Determination of extractable chromium(VI) in the presence of large excess of chromium(III) in solid materials

Nep 98 Nepper-Christensen; Aalborg Cement; (1988)
Prevention of cement eczema

Nil 85 Nilsson; Contact Dermatitis 13 (1985), S. 321-328
Contact sensitivity and urticaria in wet work

Nor 84 Norelius; WO 84/02900
A method of reducing eczema-inducing chromium in cement by adding ferrous sulfate, an additive comprising ferrous sulfate and the use of the additive

Ols 98 Olsauszky, Rycroft, White, McFadden; Contact Dermatitis 38 (1998), S. 329-331
Contact sensitivity to chromate: Comparison at a London contact dermatitis clinic over a 10-year period

Pel 83 Peltonen, Fräki; Contact Dermatitis 9 (1983), S. 190-194
Prevalence of dichromate sensitivity

Per 74 Perone, Moffitt, Possick, Key, Danzinger, Gellin; Am. Ind. Hyg. Ass. J. (1974) 5, S. 301-306
The Chromium, Cobalt, Nickel Contents of American Cement and their relationship to cement dermatitis

Pir 54 Pirilä; Acta Dermatovenereol 34 (1954), S. 136-143
On the role of chrome and other trace elements in cementeczema

Pis 66 Pisters; Zement Kalk Gips 19 (1966) 10, S. 467-472
Chrom im Zement und Chromatekzem

Rai 87 Raithel; Zbl Arbeitsmedizin 37 (1987), S.184-191
Toxizität und Karzinogenität der Chromate - eine kurze Übersicht zum gegenwärtigen Kenntnisstand -

Ras 86 Aalborg Portland-Cement-Fabric, Rasmussen; Europ. Patent EP 0 054 314 B1
A method and a plant for producing a dry cement composition

Ras 88b Aalborg Portland-Cement-Fabric, Rasmussen; Europ Patent EP 0 160 747 A1
A dry cement composition and a method for producing the same

Ras 88a Aalborg Portland-Cement-Fabric, Rasmussen; Europ. Patent EP 0 160 746 B1
A dry cement composition

Rei 80 Reifenstein, Pätzold; Z. gesamte Hygiene 26 (1980) 9, S.625-628

Zur Eliminierung von Chromat im Zement

Rei 84 Reifenstein, Schmidt, Pätzold; Betontechnik (1984) 6, S. 163-164
Ein neues Betonzusatzmittel zur Vermeidung von Zementekzemen

Rei 85 Reifenstein; Ostdeut. Patent DD 224,840
Zementmischung

Rei 86 Reifenstein, Lück, Pätzold; Z. gesamte Hyg. 32 (1986) 9, S. 559-560
Zur Häufigkeit des Zementekzems bei der Verarbeitung chromatärmer Zemente

Rei 90 Reifenstein, Pätzold, Lück, Otto; Arb. hyg. Inf. Bauwes. Berlin 26 (1990), S. 4-11
Zum gegenwärtigen Stand der Reduzierung des Chromium(VI) im Zement und Frischbeton

Ric 84 Richartz; Forschungsbericht des VDZ (1984)
Verwendung des bei der TiO₂-Produktion anfallenden Grünsalzes zur Regelung des Erstarrens von Zement

Rie 91 Rietschel; Exogenous dermatoses: Environmental dermatitis CRC Press (1991), S. 375-379
Irritant dermatitis: Diagnosis and treatment

Ros 88 Rosmanith, Weller; Silikosebericht NRW Bd.18
Wirkung von neuen Dammbaustoffen in Tierversuchen an Ratten

Rot 98 Roto, Sainio, Reunala, Laippala; (nicht veröffentlicht ?)
Does addition of ferrous sulfate to cement decrease risk of chromium eczema among construction workers ?

Rot 95 Roto, Sainio, Reunala, Laippala; Contact Dermatitis 33 (1995)
Addition of ferrous sulfate to cement and risk of chromium dermatitis among construction workers

Rüh 92 Rühl; Staub-Reinhaltung der Luft 52(1992), S. 449-453
Prävention durch die Wahl schadstoffärmer Baustoffe

Rüh 94 Rühl, Kluger; Handbuch der Bau-Chemikalien (1994)
Kapitel IV-3: Zement

Rüp 87 Rüping, Stary, Tronnier; Hautklinik der Städt. Klinik Dortmund (1987)
Untersuchungen zur Chromatsensibilisierung durch Zementsorten unterschiedlichen Chromatgehaltes unter Berücksichtigung von Fe(II)-Sulfat als Zuschlagstoff (unveröffentlichte Untersuchungsergebnisse); unveröffentlichte Mitteilung

Rys 85 Rystedt; Contact Dermatitis 12 (1985), S. 164-171
Work-related hand eczema in atopics

Sam62b Samitz, Epstein, Katz; Arch Derm. 85 (1962) 5, S. 77-81
Inactivation of hexavalent chromium

Sam62a Samitz, Gross, Katz; J. Invest Derm. (1962), S. 5-12
Inactivation of chromium ion in allergic eczematous dermatitis

Sam 64 Samitz, Katz; J. Invest. Derm. 43 (1964), S. 35-42
A study of the chemical reactions between chromium and skin

Sam 69 Samitz, Katz, Schreiner, Gross; Acta Dermatovener 49 (1969), S. 142-146
Ascorbic Acid in the prevention and treatment of toxic effects from chromates

Sam 70 Samitz; Acta Dermatovener 50 (1970), S. 59-64
Ascorbic Acid in the prevention and treatment of toxic effects from chromates

Sch 93 Schnuch, Butz; Dermatosen 41 (1993) 1, S. 10-18
Kosten berufsbedingter Hauterkrankungen für die Berufsgenossenschaften

Sch 86a Schremmer; DD 246 983
Verfahren zur Herstellung von chromatarmen Zementen

Sch 86b Schremmer; DD 250 924
Verfahren zur Herstellung von chromatreduzierten Zementen

Sch 86c Schremmer; DD 253 023
Verfahren zur Herstellung von chromatarmen Zementen

Sch 87 Schremmer; DD 262852 A1
Verfahren zur Verringerung des Chromatgehaltes im Zementklinker

Sch 98 Schneider, Rühl; 1998
Gesprächsprotokoll zum Thema chromatarme Zemente und Zubereitungen

She 76 Shelley, Juhlin; Nature 261 (1976), S. 46-47
Langerhans cells form a reticuloepithelial trap for external contact antigens

Sol 82 Soloniecki; Ognieupory 35 (1982), 9

Spr 98 Sprung; VDZ
Fachgespräch "Einsatz chromatärmer Zemente" 17.3.98, FIZ

Ste 93 Stern, Bagdon, Hazen, Marzulli; (1993), S. 613-641
Risk assessment of the allergic dermatitis potential of environmental exposure to hexavalent chromium

Sto 98 Stoltenberg-Hansson; (1998)
Persönliche Mitteilung

Szc 88 Szczerba, Foszsz; Cement-Wapno-Gips (1988) 12, S. 268-270
Hexavalent Chromium compounds in Portland cement

Tan 93 Tandon, Arts; Contact Dermatitis 28 (1993), S. 201-205
Chromium, Nickel and Cobalt Contents of Some Australian Cements

Trg 92 TRGS 613 Ersatzstoffe, Ersatzverfahren und Verwendungsbeschränkungen für chromathaltige Zemente und chromathaltige zementhaltige Zubereitungen (1992)

Tri 98 Tricosal GmbH; (1998)
Information zu Chromatreduzierer

Tuo 98 Tuohiniemi; (1998)
Persönliche Mitteilung

Tro 90 Tronnier, Stary, Rüping
Handbuch der Arbeitsmedizin, ecomed Verlag, Kapitel IV-6 Berufliche Hautkrankheiten

Tur 93 Turk, Rietschel; Contact Dermatitis 28 (1993), S. 209-211
Effect of processing cement to concrete hexavalent chromium levels

U-A 98 Zementwerk A; Untersuchungsergebnisse 1998
Ergebnisse zur Chromatreduzierung von Zement mittels Eisen(II)-sulfat

U-B 98 Zementwerk B; Untersuchungsergebnisse 1998
Ergebnisse zur Chromatreduzierung von Zement mittels Eisen(II)-sulfat

U-C 98 Zementwerk C; Untersuchungsergebnisse 1998
Ergebnisse zur Chromatreduzierung von Zement mittels Eisen(II)-sulfat

U-D 98 Zementwerk D; Untersuchungsergebnisse 1998
Ergebnisse zur Chromatreduzierung von Zement mittels Eisen(II)-sulfat

U-E 98 Zementwerk E; Untersuchungsergebnisse 1998
Ergebnisse zur Chromatreduzierung von Zement mittels Eisen(II)-sulfat

U-F 98 Zementwerk F; Untersuchungsergebnisse 1998
Ergebnisse zur Chromatreduzierung von Zement mittels Eisen(II)-sulfat

VDZ 97 Informationsschrift (1997)
Zement am Bau - Sicherer Umgang mit dem klassischen Baustoff

Ver 86 Verein Schweizerischer Zement-, Kalk- und Gips-Fabrikanten, Chromat-Kommission, Schlußbericht (1986)
Untersuchungen 1984/85 zu den Möglichkeiten einer Eliminierung oder Reduktion von Chromat in den schweizerischen Portlandzementwerken

Ves 91 Vestbo, Knudsen, Raffn, Korsgaard, Rasmussen; British Journal of Industrial Medicine 48 (1991), S. 803-807
Exposure to cement dust at a Portland cement factory and the risk of cancer

Wah 77 Wahlberg, Lindstedt, Einarsson; Berufsdermatosen 25 (1977) 6, S. 220-228
Chromium, Cobalt and Nickel in Swedish Cement, Detergents, Mould and Cutting Oils

Wal 82 Wall; Contact Dermatitis 8 (1982), S. 291-293
Chromate dermatitis and sodium dithionite

Wal 91b Wall, Gebauer; Contact Dermatitis 24 (1991), S. 241-243
A follow up study of occupational skin disease in Western Australia

Wal 91a Wall, Gebauer; Contact Dermatitis 24 (1991) S. 101-109
Occupational skin disease in Western Australia

War 89 Wardenbach, Henter, Kollmeier; Zbl. Arbeitsmed. 39 (1989), S. 186-190
Kontaktekzeme und Krebserkrankungen durch Chrom, Nickel und deren Verbindungen

Was 98 Wassing, Ergebnisse des FIZ Düsseldorf;
Persönliche Mitteilung

Wel 87 Weller, Rosmanith, Hirzekorn, Kammeier; Silikosebericht NRW Bd.16 (1987), S. 347ff
Die fibrogene Wirkung von Dammbaustoffen

Wil 70 Wilkinson et al.; Acta dermatovener 50 (1970), S. 287-292
Terminology of Contact Dermatitis

Zac 96 Zachariae, Agner, Menne; Contact Dermatitis 35 (1996), S. 83-85
Chromium allergy in consecutive patients in a country where ferrous sulfate has been added to cement since 1981

Anhang A: Sicherheitsdatenblatt Eisen(II)-sulfat

Anhang B: Betriebsanweisung für den Umgang mit Eisen(II)-sulfat