

## **Expositionen von Chrom(VI)-Verbindungen in Arbeitsbereichen der Oberflächenbehandlung - Galvanik**

Bei Tätigkeiten mit krebserzeugenden Arbeitsstoffen der Kategorie 1 oder 2 nach der Stoffrichtlinie bzw. der Kategorie 1A und 1B nach der CLP-Verordnung hat der Arbeitgeber die Exposition der Beschäftigten durch Arbeitsplatzmessungen oder durch andere geeignete Ermittlungsmethoden zu bestimmen (§ 10 Gefahrstoffverordnung).

Im Rahmen der Prävention führen die Unfallversicherungsträger und das Institut für Arbeitsschutz der DGUV (IFA) seit etlichen Jahren in Betrieben Messungen in der Luft an Arbeitsplätzen durch und dokumentieren die Untersuchungsergebnisse in einer zentralen Datenbank (MEGA). Für gezielte Arbeitsbereiche bzw. Tätigkeiten werden die Ergebnisse aus MEGA u. a. in den Empfehlungen zur Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (EGU) aufbereitet und in der BGI 790-Reihe veröffentlicht.

EGU sind in der Regel dem Stand der Technik entsprechende Expositionsbeschreibungen für Verfahren und Tätigkeiten mit Gefahrstoffen. Sie geben dem Unternehmer praxisgerechte Hinweise zur Durchführung der Gefährdungsbeurteilung, enthalten eine Beschreibung geeigneter Schutzmaßnahmen und Hinweise zur Kontrolle ihrer Wirksamkeit. Der Unternehmer kann die jeweilige EGU nach einer Prüfung der Übertragbarkeit auf seine betriebliche Situation übernehmen und damit seinen Ermittlungsaufwand erheblich reduzieren. Dies ist insbesondere bei messtechnischen Ermittlungen von Bedeutung, die im Einzelfall sogar ganz entfallen können.

In der BGI 790-016 werden Verfahrensweisen und Schutzmaßnahmen für Arbeitsbereiche in der Oberflächenveredelung, Galvanotechnik und beim Eloxieren angegeben, bei denen für Stoffe mit AGW dessen Einhaltung sichergestellt ist. Bei Stoffen ohne AGW, wie es bei Chrom(VI)-Verbindungen der Fall ist, wird in dieser Empfehlung der Stand der Technik beschrieben.

Die BGI 790-016 „Galvanotechnik und Eloxieren“ wurde erstmals im April 2002 veröffentlicht. Im Zeitraum 2004 bis 2006 sowie im Zeitraum 2010 bis 2012 erfolgten jeweils Überarbeitungen. Aktuell liegt die Fassung von November 2012 vor, mit der Veröffentlichung auf der Homepage des IFA ist in Kürze zu rechnen.

In dieser Fassung (11/2012) sind Angaben zur Exposition von Chrom(VI)-Verbindungen für folgende Beschichtungsverfahren aufgeführt:

- Hartverchromen
- Glanz- und Schwarzverchromen
- Chromatieren

Weiterhin werden Angaben u. a. zu Chrom(VI)-Expositionen an Aufsteck- und Abnahmestationen ausgewiesen.

## **Messverfahren**

Zur Quantifizierung von Expositionen gegenüber Chrom und seinen anorganischen Verbindungen steht eine Reihe von Messverfahren zur Verfügung. Bei der analytischen Bestimmung von Chrom ist es möglich, eine differenzierte Untersuchung zur Spezifikation nach der Oxidationsstufe durchzuführen, da sich die beiden Oxidationsstufen Cr(III) und Cr(VI) deutlich in ihrer Toxizität unterscheiden.

Die Probenahme im Rahmen der Messungen für die BGI 790-016 erfolgte stationär oder an der Person, wobei die einatembare Staubfraktion (E-Fraktion) erfasst wurde und die Aerosole auf Quarzfaserfiltern abgeschieden wurden (Messsystem der Unfallversicherungsträger: Quarzfaserfilter/Photometrie -IFA-Arbeitsmappe Nr.6665).

Soll der Gehalt an sechswertigem Chrom im Staub bestimmt werden, muss der Filter schonend aufgearbeitet werden, also ohne oxidierenden Aufschluss. Der Filterstaub wird mit einem Gemisch aus Natriumhydroxid und Natriumcarbonat eluiert und das Eluat mit einer sauren Diphenylcarbazidlösung versetzt. Anwesendes Chrom(VI) oxidiert das Diphenylcarbazid zum Diphenylcarbazon und bildet simultan einen Chrom(III)-Diphenylcarbazonkomplex. Dieser rotviolett gefärbte Komplex lässt sich sehr gut fotometrisch (UV/VIS-Spektrometrie) bestimmen und das Chrom(VI) (indirekt) quantifizieren. Die Bestimmungsgrenze variiert u. a. in Abhängigkeit von der Probenahmedauer.

Bestimmungsgrenze:        3,5 L Probenahme-System  
                                  0,42 m<sup>3</sup> Luftvolumen bei 2 Stunden Probenahme  
                                  2,5 µg/m<sup>3</sup> Chrom(VI)-Verbindungen

Für die Überprüfung von Arbeitsplätzen, die zu dem damaligen Zeitpunkt mit dem nicht mehr gültigen TRK-Wert (0,05 mg/m<sup>3</sup>) bewertet wurden, erfüllte das Messverfahren die Anforderungen nach der TRGS 402.

## **Messergebnisse**

In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse für Chrom(VI)-Verbindungen aus der BGI 790-016 für die drei Beschichtungsverfahren sowie für die Aufsteck- und Abnahmestation mit Angaben zur Anzahl der Betriebe, zur Anzahl der Messdaten sowie der statistischen Werte (50 % Wert; 95 % Wert) ausgewiesen.

Bei den Daten handelt es sich um Messergebnisse, die von den Unfallversicherungsträgern an abgesaugten galvanischen Anlagen (Elektrolyten) im Zeitraum 2001 bis 2011 ermittelt wurden und für die eine Expositionsdauer von  $\geq 1$  Stunde vorlag. Unterschieden werden Messungen an der Person (Anlagenbediener) und stationär. Bei den stationären Messungen handelt es sich in der Regel um Messpunkte direkt am Rand der Prozessbehälter bzw. unmittelbar am Elektrolyten.

Verfahren / Elektrolyte / Arbeitsbereich	Probenahme	Anzahl der Betriebe	Anzahl der Messdaten	Chrom(VI)- Verbindungen µg/m <sup>3</sup>	
				50 %-Wert	95 %-Wert
Hartverchromen	an der Person	66	145	2,6 +	24,6
	stationär	75	217	1,3 +	25,9
Glanz- und Schwarzver- chromen	an der Person	40	46	Bestimmungs- grenze	2,5 +
	stationär	58	80	Bestimmungs- grenze	6,2
Chromatieren	an der Person	10	18	Bestimmungs- grenze	6,8
	stationär	19	27	Bestimmungs- grenze	9,6
Aufsteck- und Abnahmestation	an der Person	29	44	Bestimmungs- grenze	13,5
	stationär	55	87	Bestimmungs- grenze	5,5

+ Der Verteilungswert liegt unterhalb der größten analytischen Bestimmungsgrenze im Datenkollektiv

Tabelle 1: Auszug der Ergebnisse für Chrom(VI)-Verbindungen aus der BGI 790-016

### Beurteilung der Ergebnisse

Für Chrom(VI)-Verbindungen existieren keine Arbeitsplatzgrenzwerte. Akzeptanz- und Toleranzkonzentrationen für Chrom(VI)-Verbindungen auf der Grundlage von Expositions-Risiko-Beziehungen (ERB) werden diskutiert, sind aber zurzeit nicht in der Bekanntmachung für Gefahrstoffe 910 publiziert.

Für die Beurteilung der Exposition wird daher der Stand der Technik herangezogen, der in der BGI 790-016 dokumentiert ist. Wird entsprechend den dort aufgeführten Bedingungen gearbeitet und ist der bestimmungsgemäße Betrieb der Anlage sichergestellt, können für Stoffe ohne Arbeitsplatzgrenzwert - also für Chrom(VI)-Verbindungen - die 95-Perzentile der personenbezogenen Messwerte als Beurteilungsmaßstab herangezogen werden. Das bedeutet, dass die angegebene Konzentration von 95 Prozent der Messungen nach dem Stand der Technik unterschritten wird.

Für das Hartverchromen beträgt das 95-Perzentil für Chrom(VI)-Verbindungen  $24,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Belastungen oberhalb des 95-Perzentils treten u. a. auf, wenn Absaugöffnungen an den Absaugerfassungsanlagen durch Anoden verbaut, durch Salzbildungen verkrustet oder die Absaugrohre korrodiert sind. Auch wenn der Abstand zwischen der Elektrolytoberfläche und den Absaugöffnungen zu gering ist oder Netzmittel entweder zu gering dosiert bzw. bereits erschöpft sind (kein zusammenhängender Schaumteppich auf dem Elektrolyten), sind erhöhte Expositionen möglich.

Das 95-Perzentil für Chrom(VI)-Verbindungen beträgt für das Glanz- und Schwarzverchromen  $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , für das Chromatieren  $6,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  und an den Aufsteck- und Abnahmestationen  $13,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

### **Aktuelle Messergebnisse für das Hartverchromen**

Im 2. Halbjahr 2012 wurden gezielt Messungen beim Hartverchromen in 26 Mitgliedsunternehmen der BG ETEM durchgeführt, davon 12 Betriebe aus dem Bereich der Lohngalvanik und 14 Betriebe aus Galvaniken für den Bereich Tiefdruck.

Insgesamt liegen aus den berücksichtigten Betrieben 98 Messwerte vor, davon 71 stationäre Messwerte und 27 Messwerte an der Person. Die stationären Messergebnisse stellen in Bezug auf die Exposition in der Regel den „worst-case“ dar und eignen sich zur Ableitung bzw. Wirksamkeitskontrolle technischer Schutzmaßnahmen. Für den Bereich Tiefdruck wurden generell nur geschlossene und abgedeckte Verchromungsanlagen berücksichtigt, die hier den Stand der Technik darstellen.

Das bislang von den Unfallversicherungsträgern eingesetzte Messverfahren wurde für die Messungen in diesem Projekt modifiziert. So konnte u. a. durch den Einsatz einer längeren Küvette bei der analytischen Bestimmung, durch Erhöhung des Volumenstromes sowie durch Verlängerung der Probenahmedauer die Bestimmungsgrenze deutlich reduziert werden. Die Probenahmedauer betrug bei allen Messungen  $\geq 4$  Stunden.

In der Tabelle 2 sind die Bestimmungsgrenzen für die zur Verfügung stehenden Probenahme-Systeme bei einer 2-stündigen Probenahme aufgeführt. Der Wert für die Bestimmungsgrenze kann allerdings in Abhängigkeit von den Blindwerten nach unten variieren.

<b>Probenahme-System</b>	<b>Luftvolumen bei 2 Std. Probenahme <math>\text{m}^3</math></b>	<b>Chrom(VI)-Verbindungen <math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math></b>
3,5 L	0,42	0,75 bis 1,1
10,0 L	1,2	0,27 bis 0,4
VC 25	45	0,012 bis 0,018

Tabelle 2: Bestimmungsgrenzen für Chrom(VI)-Verbindungen bei den zur Verfügung stehenden Probenahme-Systemen

In diesem Messprojekt wurden Chrom(VI)-Konzentrationen bis maximal 4,8 µg/m<sup>3</sup> ermittelt. Für den Bereich Tiefdruck lag die höchste Chrom(VI)-Konzentration bei 2,1 µg/m<sup>3</sup>. In der Tabelle 3 sind die ermittelten Konzentrationsbereiche und die 95 %-Werte für die stationären sowie für die Messungen an der Person zusammengestellt.

Bereich	Chrom(VI)- Verbindungen Konzentrationsbereiche µg/m <sup>3</sup>	Chrom(VI)-Verbindungen 95 %-Werte	
		stationär µg/m <sup>3</sup>	an der Person µg/m <sup>3</sup>
Galvanik Tiefdruck	0,01 bis 2,1	0,4	0,3
Lohngalvanik	< 0,01 bis 4,8	4,6	4,4

Tabelle 3: Messergebnisse für Chrom(VI)-Verbindungen aus dem Messprojekt 2.Halbjahr 2012 der BG ETEM

### Fazit

Durch Modifikation des Messverfahrens im aktuellen Messprojekt konnte die Bestimmungsgrenze für Chrom(VI)-Verbindungen erheblich reduziert werden.

Im Vergleich zu den Messergebnissen aus der BGI 790-016 (Stand 11-2012) zeigt sich, dass deutlich niedrigere Chrom(VI)-Konzentrationen beim Hartverchromen in dem Messprojekt 2012 ermittelt wurden. Dies ist u. a. darauf zurückzuführen, dass die Anlagen mit wirksameren Absaugungen bzw. die Arbeitsbereiche mit einer technischen Raumlüftung (RLT-Anlagen) ausgestattet sind.

Ferner zeigte sich, dass bei Beachtung der Maßnahmen nach der BGR 121 „Arbeitsplatzlüftung - Lufttechnische Maßnahmen“, insbesondere durch die regelmäßige Prüfung und Reinigung der Lüftungstechnischen Einrichtungen, die Exposition reduziert werden kann.

Eine Vermeidung von Chrom(VI)-Emissionen durch sogen. Sekundärquellen ist generell durch eine Organisation der regelmäßigen Reinigung der Absaugkanäle und Arbeitsumgebung von Chromsäureanhaftungen bzw. Verkrustungen zu erreichen. Im Rahmen der Gefährdungsbeurteilung sollte dies, wie auch die regelmäßige Prüfung der lufttechnischen Einrichtungen, festgelegt werden.

Die neuen Untersuchungsergebnisse werden bei der nächsten Überarbeitung der BGI 790-016 berücksichtigt.

Köln, 14.01.2013

Ansprechpartner:  
Fachgebiet Gefahrstoffe  
E-Mail: [gefahrstoffe@bgetem.de](mailto:gefahrstoffe@bgetem.de)  
Tel.: 0221 3778-6121 / -6137