

Feuerverzinken – Ermittlung und Beurteilung von Gefahrstoffexpositionen

M. Poppe, D. Heinl, A. Vofßberg, C. Monsé, S. Gabriel

ZUSAMMENFASSUNG Vor dem Hintergrund der aktuellen Grenzwertdiskussion zu Zink und seinen Verbindungen wurde im Rahmen eines messtechnischen Projektes der Berufsgenossenschaft Holz und Metall (BGHM) die Gefahrstoffexposition der Beschäftigten bei einzelnen Prozessschritten in Feuerverzinkereien unter betriebsüblichen Bedingungen ermittelt. Insgesamt fanden dabei in 38 Feuerverzinkereien mehr als 800 Arbeitsplatzmessungen statt. Die Erkenntnisse aus dem Messprogramm im Rahmen des Messsystems Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (MGU) sind in die Expositionsbeschreibung „Gefahrstoffexpositionen beim Stückverzinken“ eingeflossen. Im vorliegenden Beitrag werden Auszüge aus der Expositionsbeschreibung publiziert und Ergebnisse insbesondere aus den Prozessschritten Werkstückvorbereitung, Feuerverzinken im Verzinkungskessel und Nachbearbeitung diskutiert.

Hot-dip galvanizing: determining and assessing exposure to hazardous substances

ABSTRACT In the context of the current discussion of limit values for zinc and zinc compounds, a measurement project was conducted by the German Social Accident Insurance Institution for the woodworking and metalworking industries (BGHM) in which the exposure of workers to hazardous substances during discrete process steps under normal conditions in hot-dip galvanizing plants was determined. A total of 800 workplace measurements were performed in 38 hot-dip galvanizing plants. The findings of the measurement programme, which was conducted in the MGU measurement system for exposure assessment of the German Social Accident Insurance Institutions, have been incorporated into the description of exposure to hazardous substances during galvanizing of fabricated articles. This paper contains excerpts from the description of exposure and discusses results obtained in particular during the process steps of workpiece pre-treatment, hot-dip galvanizing in the galvanizing bath and post-processing.

1 Einleitung

Beim Feuerverzinken werden Überzüge aus Zink bzw. Eisen-Zink-Legierungen durch Eintauchen von vorbehandelten Werkstücken aus Stahl oder Guss in geschmolzenes Zink hergestellt. Die Zinkschmelze hat eine Temperatur von ca. 450 °C. Auf der Bauteiloberfläche bildet sich so ein Zinküberzug aus, der aus Eisen-Zink-Legierungsphasen und einer Reinzinkschicht besteht. Die Bauteiloberfläche wird dabei mit einer zusammenhängenden Zinkschicht als Deckschicht überzogen. Somit ist das gesamte Bauteil gegen Korrosion geschützt.

Vor dem Hintergrund der aktuellen Grenzwertdiskussion zu Zink und seinen Verbindungen und einer möglichen Absenkung des Grenzwertes (GW) wurde ein Messprogramm durchgeführt, um das aktuelle Expositionsniveau beim Feuerverzinken messtechnisch zu ermitteln.

Die MAK-Werte (**Tabelle 1**) dienen dem Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) häufig als Grundlage für die Beratungen zur Festlegung von Arbeitsplatzgrenzwerten (AGW). Vom AGS verabschiedete Grenzwerte werden durch Aufnahme in die Technische Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 900 [2] zu verbindlichen AGW.

Tabelle 1. MAK-Werte der Deutschen Forschungsgemeinschaft [1].

| Bezeichnung | Grenzwert in mg Zn/m ³ | Überschreitungsfaktor |
|---|-----------------------------------|-----------------------|
| Zink und seine anorganischen Verbindungen in der A-Fraktion | 0,1 | 4 |
| Zink und seine anorganischen Verbindungen in der E-Fraktion | 2 | 2 |

2 Studien zur Grenzwertdiskussion

Die MAK-Kommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft hat 2009 aufgrund einer Studie mit Exposition gegenüber sehr geringen Zinkoxid-(ZnO)-Konzentrationen [3] einen abgesenkten Grenzwert für Zink und seine Verbindungen von 0,1 mg/m³ für den alveolengängigen Staub (A-Staub), berechnet als Zink, beschlossen. In der Studie wurden medizinische Parameter im Verlauf und nach zweistündigen Expositionen gegenüber 0,5 mg/m³ Zinkoxid (ZnO) mit verschiedenen Teilchendurchmessern bestimmt und mit einer Nullexposition verglichen. Da die Autoren mit einer Konzentration von 0,5 mg/m³ ZnO unterhalb des Effektniveaus geblieben waren, konnte keine Lowest Observed Effect Concentration (LOEC) bestimmt werden. Somit blieb unklar, bei welcher ZnO-Konzentration tatsächlich akute gesundheitsschädliche Wirkungen zu erwarten sind. In den regu-

Tabelle 2. Prozessschritte und resultierende Expositionen [8]

| Prozessschritt/ Verfahren | Emissionsquelle | Exposition gegenüber |
|------------------------------|---|---|
| Alkalische Entfettung | Verdünnte Natronlauge oder Kalilauge | Natriumhydroxid (NaOH) Kaliumhydroxid (KOH) |
| Saure Entfettung | Verdünnte anorganische Säuren | Phosphorsäure (H ₃ PO ₄) Schwefelsäure (H ₂ SO ₄) Salzsäure (HCl) |
| (Eisen-)Beize | Verdünnte Salzsäure | Salzsäure (HCl) |
| Fluxen im Flussmittelbad | Wässrige Lösung von Ammoniumchlorid und Zinkchlorid | Ammoniumchlorid (NH ₄ Cl) Zinkchlorid (ZnCl ₂) |
| Fluxen in der Salzsäuremelze | Ammoniumchlorid und Zinkchlorid | Ammoniumchlorid (NH ₄ Cl) Zinkchlorid (ZnCl ₂) |
| Entzinken (Zink-)Beize | Verdünnte Salzsäure | Salzsäure (HCl) Wasserstoff (H ₂) |

latorischen Gremien wurde festgehalten, dass grundsätzlich nur eine neue, angepasste Humanstudie mit mindestens vierstündiger Exposition gegenüber höheren ZnO-Konzentrationen zur Überprüfung des MAK-Wertes bzw. zur Definition eines geeigneten Arbeitsplatzgrenzwertes für Zink geeignet sei.

Am Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IPA) wurde eine experimentelle Inhalationsstudie mit den ZnO-Konzentrationen 0/0,5/1,0 und 2,0 mg/m³ an 16 Probanden (acht Frauen, acht Männer) durchgeführt. Die Exposition erfolgte über jeweils vier Stunden an unterschiedlichen Tagen im Expositionslabor des IPA. Der Abstand zwischen den Expositionen betrug für jeden einzelnen Probanden mindestens 14 Tage. Zusätzlich erfolgten eine Eignungs- und eine Abschlussuntersuchung. Die ZnO-Partikel erzeugte man mit einem Flammgenerator. Die medianen Mobilitätsdurchmesser der ZnO-Partikel waren abhängig von der jeweils eingesetzten Konzentration (in mg/m³) und betrugen bei 0,5 mg/m³ 48 nm, bei 1,0 mg/m³ 63 nm und bei 2,0 mg/m³ 86 nm. Als Messparameter kamen übliche Untersuchungsmethoden für Erkrankungen des Herz-Kreislauf-Systems, z. B. Elektrokardiografie (EKG), oder das pulmonale System, z. B. Lungenfunktionsmessung, sowie allgemeine Parameter für Entzündungsprozesse, z. B. Temperaturmessung, C-reaktives Protein (CRP) im Blut und Interleukine im Sputum, zum Einsatz.

Während die untersuchten Parameter des Herz-Kreislauf-Systems und der Lungenfunktionsparameter keine ZnO-relevanten Effekte zeigten, traten signifikante, von Kontrollbedingungen abweichende auffällige Effekte mit Konzentrations-Wirkungs-Beziehung ab 1 mg/m³ ZnO und höher auf. Dies gilt für die Parameter Temperaturerhöhung und entzündliche Marker im Blut [4]. Entzündungsparameter im Sputum waren bereits ab 0,5 mg/m³ ZnO erhöht, zeigten aber keine Konzentrations-Wirkungs-Beziehungen.

Die Ergebnisse dieser Studie werden als Diskussionsgrundlage dienen, um auf aktueller Datenbasis eine Grenzwertableitung für Zink in der A-Fraktion vorzunehmen.

3 Ermittlung der Gefahrstoffexpositionen

3.1 Umfang des MGU-Messprogramms

Im Messsystem Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (MGU) [5] wurde im Zeitraum von Juli 2013 bis Dezember 2016 das Messprogramm „Feuerverzinken“ (Stückverzinken) durchgeführt. Messungen im Rahmen von MGU-Messprogrammen zeichnen sich durch eine einheitliche Messstra-

tegie und eine systematische Erhebung und Dokumentation von Betriebs- und Expositionsdaten aus. Die Messungen in 38 Betrieben erfolgten durch den Messtechnischen Dienst der Berufsgenossenschaft Holz und Metall (BGHM), die Gefahrstoffanalysen fanden im IFA statt. Dokumentiert sind die Expositionsdaten in der IFA-Expositionsdatenbank MEGA „Messdaten zur Exposition gegenüber Gefahrstoffen am Arbeitsplatz“ [6]. Ziel des Messprogramms war die systematische Ermittlung der inhalativen Exposition gegenüber Zink und seinen Verbindungen in der A-Fraktion und einatembaren (E)-Fraktion vor dem Hintergrund der aktuellen Grenzwertdiskussion für Zink und seine Verbindungen und einer möglichen Absenkung des Grenzwertes. Darüber hinaus sollten weitere Gefahrstoffe beim Feuerverzinken systematisch ermittelt werden. Die Ermittlung der Exposition an Arbeitsplätzen erfolgt nach TRGS 402 „Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition“ [7].

3.2 Untersuchte Arbeitsbereiche

Das Feuerverzinken als Gesamtprozess umfasst die Prozessschritte

- Aufrüsten,
- Vorbehandeln,
- Feuerverzinken,
- Abrüsten und Nachbearbeiten und ggf.
- Nachbehandeln

mit den im Folgenden jeweils aufgeführten Verfahren und eingesetzten Gefahrstoffen. Messungen fanden in den folgenden Arbeitsbereichen statt:

• Aufrüsten, Abhängen

Das Aufrüsten ist ein manueller Prozess zum Anhängen und Aufstecken der Werkstücke an Gestelle, das Abhängen entsprechend zu deren Abhängen und Abnehmen.

• Vorbehandlung

Die Vorbehandlung umfasst meist mehrere Verfahrensschritte zur Vorbereitung der Werkstückoberflächen für den Verzinkungsprozess und setzt sich typischerweise zusammen aus:

- Entfetten (Entfernen von Fett- und Ölrückständen, alkalisch oder sauer),
- Beizen (Entfernen von Rost und Zunder),
- Spülen,
- Fluxen (Erhöhung der Benetzungsfähigkeit, im Flussmittelbad oder in der Salzsäuremelze),
- Trocknen,
- Entzinken (Entfernen von Zinkschichten).

Bei der Vorbehandlung können je nach Verfahren die in **Tabelle 2** aufgeführten Expositionen auftreten.

• Feuerverzinken

Beim Feuerverzinken können am Verzinkungskessel aufgrund einer Temperatur von bis zu 450 °C Zinkexpositionen auftreten. Unterschieden wird zwischen offener (z. B. offener, ebenerdiger Verzinkungskessel) und geschlossener (z. B. eingeauster Verzinkungskessel) Bauart.

• Nachbearbeitung

Nach dem Abkühlen an der Luft oder im Wasserbad erfolgen das Abrüsten (Abhängen der Werkstücke von den Gestellen und Traversen) und das mechanische Nachbearbeiten (z. B. Feilen, Schleifen) der Werkstückoberflächen zur Ausbesserung von Fehlstellen.

Tabelle 3. Beizen mit Salzsäure.

| Kurzbeschreibung Arbeitsbereich, Messstrategie, Gefahrstoff | Anzahl Mess-ergebnisse | Anzahl Betriebe | Anzahl Werte \leq GW in % | Anzahl < Werte* | Minimalwert in mg/m ³ | 50%-Wert in mg/m ³ | 90%-Wert in mg/m ³ | 95%-Wert in mg/m ³ | Maximalwert in mg/m ³ |
|---|------------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| Vorbehandlung offen, an der Person, Salzsäure | 18 | 18 | 89 | 2 | 0,24 | 0,56 | 2,94 | 4,95 | 6,15 |
| Vorbehandlung geschlossen, an der Person, Salzsäure | 9 | 9 | 100 | 6 | 0,09 | – | – | – | 1,36 |

* Liegen Analyseergebnisse unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze (BG), dann geht der Wert der halben BG in die Statistik ein.

• Nachbehandlung

Je nach Kundenwunsch können die Werkstückoberflächen nach dem Verzinkungsprozess noch nachbehandelt werden, z. B. zur Glanzerhaltung. Folgende Verfahren sind möglich:

- Behandlung mit organischen Klarlacken,
- anorganische Oberflächenbehandlung, z. B. auf der Basis von Silikaten,
- chemisches Passivieren.

3.3 Messstrategie und eingesetzte Messverfahren

Im Rahmen des Messprogramms „Feuerverzinken“ wurde eine einheitliche Messstrategie verfolgt und bereits im Vorfeld in einer Handlungsanleitung fixiert. Im oben genannten Zeitraum wurden repräsentative, schichtbezogene Luftmessungen (Airmonitoring) unter betriebsüblichen Bedingungen an der Person bei verschiedenen Tätigkeiten (u. a. in der Vorbehandlung sowie beim Feuerverzinken) gemäß TRGS 402 [7] durchgeführt. Diese wurden ergänzt um stationäre Messungen, z. B. an den Entfettungs- oder Beizbädern. Die Probenahmedauer der arbeitsplatzbezogenen Gefahrstoffmessungen betrug bei gleichbleibender Tätigkeit zwei Stunden, im Einzelfall aber auch länger. Insgesamt ermittelte man arbeitsbereichsübergreifend über 800 Messwerte.

Für die Chlorwasserstoffmessungen kam grundsätzlich das Verfahren nach IFA-Arbeitsmappe Kennzahl 6172 [9] zum Einsatz. Die dampfförmige Säure wird dabei auf einem mit Natriumcarbonat imprägnierten Quarzfaserfilter gesammelt. Die relative Bestimmungsgrenze für eine zweistündige Probenahme liegt hier bei 0,09 mg/m³.

4 Expositionsdaten

Die Gefährdung der Beschäftigten in den Arbeitsbereichen ist im Wesentlichen abhängig von:

- den eingesetzten Stoffen/Zubereitungen und deren Konzentration,
- der eingesetzten Anlagentechnik,
- den Verfahrensparametern, z. B. der Badtemperatur,
- den Lüftungstechnischen Verhältnissen, z. B. geschlossene (gekapselte) Anlage mit technischer Lüftung, lokale Erfassung an den Prozessbehältern (Absaugung an den Rändern der Prozessbehälter) oder raumlufttechnische Anlage,
- dem Aufenthaltsort des Exponierten,
- der Aufenthaltsdauer/Expositionsdauer.

Die expositionsrelevanten Bedingungen erhob und dokumentierte man entsprechend den Vorgaben der Handlungsanleitung zum Messprogramm. Nachfolgend sind die wichtigsten expositionsbeeinflussenden Randbedingungen zusammenfassend aufgelistet, siehe auch [8; 10]:

- Art des zu verzinkenden Materials: Schlosserware, Serienteile oder Stahlbau,
- Materialdurchsatz bzw. Verarbeitungsmenge, Gewicht des Verzinkungsgutes,
- Konzentration der Salzsäure im Beizbecken, Badtemperatur, evtl. vorhandene Emissionshemmer (Produkt, Konzentration),
- Abmessungen der Bäder; Angaben zum Volumenstrom der ggf. vorhandenen Randabsaugung,
- Art des Verzinkungskessels: offene, ebenerdige Anlage mit Randabsaugung oder geschlossene Anlage mit Absaugung; Volumenstrom der Erfassung,
- Zusammensetzung der Zinkschmelze; gezielte Beimengungen, ggf. vorhandene technische Verunreinigungen,
- Anzahl der Tauchvorgänge mit manuellem Abziehen der Schlacke,
- eingesetzte handgeführte Bearbeitungsmaschinen sowie ggf. vorhandene Erfassung bei der Nachbearbeitung der Werkstücke.

Bei der Auswertung der Expositionsdaten konnten aufgrund der vielfältigen Bedingungen in Bezug auf die Anzahl der Messwerte nicht alle oben genannten Faktoren berücksichtigt werden.

In dieser Publikation wird nur ein kleiner Ausschnitt der Messwerte vorgestellt. Es handelt sich hierbei um die Messwerte für Zink und seine Verbindungen sowie Salzsäure aus den Prozessschritten Vorbehandlung, Verzinkungskessel und Nachbearbeitung.

Messwerte und Expositionsdaten aus weiteren Arbeitsbereichen sowie zu weiteren Gefahrstoffen, zum Beispiel Ammoniak, Natriumhydroxid, Nickel und Cadmium, können der Expositionsbeschreibung „Gefahrstoffexpositionen beim Stückverzinken“ der BGHM [8], entnommen werden.

4.1 Ermittelte Messwerte

4.1.1 Chlorwasserstoff bei der Vorbehandlung

Bei der Vorbehandlung wird zum Beizen verdünnte Salzsäure eingesetzt. Diese Vorbehandlung erfolgt sowohl in offenen als auch in geschlossenen Systemen. Personengetragene Probenahmen wurden vorgenommen, um zu prüfen, ob der AGW für Chlorwasserstoff (Hydrogenchlorid) von 3 mg/m³ eingehalten wird (Tabelle 3).

Liegen Analyseergebnisse unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze (BG), geht der Wert der halben BG in die Statistik ein.

Der AGW für Salzsäure wurde in Betrieben mit offenen Beizbädern ohne Randabsaugung zum Teil deutlich überschritten. Der Maximalwert liegt in der Höhe des doppelten Grenzwertes. Bei der geschlossenen Vorbehandlung (gekapselte Anlage) lagen

Tabelle 4. Verzinkungskessel geschlossen mit Absaugung.

| Gefahrstoff, Messstrategie | Anzahl Mess-ergebnisse | Anzahl Betriebe | Anzahl Werte \leq GW in % | Anzahl $<$ Werte | Minimalwert in mg/m ³ | 50%-Wert in mg/m ³ | 90%-Wert in mg/m ³ | 95%-Wert in mg/m ³ | Maximalwert in mg/m ³ |
|--|------------------------|-----------------|-----------------------------|------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| Zink und seine Verbindungen in der A-Fraktion, an der Person | 31 | 30 | 68 | 0 | 0,0047 | 0,04 | 0,19 | 0,2 | 0,25 |
| Zink und seine Verbindungen in der A-Fraktion, stationär | 31 | 30 | 97 | 0 | 0,0006 | 0,02 | 0,07 | 0,08 | 0,26 |

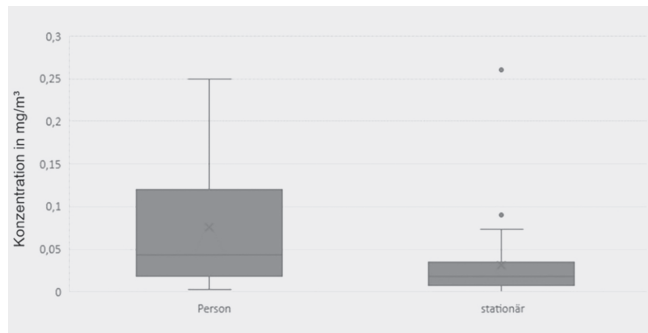


Bild 1. Verzinkungskessel geschlossen, Zink und seine Verbindungen in der A-Fraktion. Bild: D. Heini, BGHM.

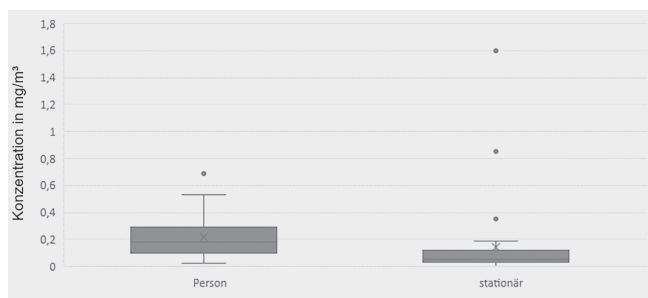


Bild 2. Verzinkungskessel geschlossen, Zink und seine Verbindungen in der E-Fraktion. Bild: D. Heini, BGHM.

sämtliche Messwerte unterhalb des Grenzwertes, der Maximalwert liegt bei 1,36 mg/m³. Perzentile wurden hier aufgrund der geringen Anzahl der Messwerte nicht ermittelt.

4.1.2 Zink am Verzinkungskessel

An geschlossenen Verzinkungskesseln mit Absaugung fanden personengetragene und stationäre Messungen statt, um die Exposition gegenüber Zink und seinen Verbindungen in der A-Fraktion zu bestimmen und mit dem Grenzwert von 0,1 mg/m³ zu vergleichen (Tabelle 4).

Die Messergebnisse der personengetragenen und stationären Messungen zeigen für Zink und seine Verbindungen in der A-Fraktion ein vergleichbares Expositionsniveau. Bei den personengetragenen Messungen liegt das 90-Perzentil bereits deutlich oberhalb des Grenzwertes von 0,1 mg/m³ (Bild 1).

An geschlossenen Verzinkungskesseln mit Absaugung nahm man ebenfalls personengetragene und stationäre Messungen vor, um die Exposition gegenüber Zink und seinen Verbindungen in der E-Fraktion zu bestimmen und mit dem Grenzwert von 2 mg/m³ zu vergleichen (Tabelle 5).

Die Messergebnisse der personengetragenen und stationären Messungen liegen für Zink und seine Verbindungen in der E-Fraktion beim 90-Perzentil deutlich unterhalb des Grenzwertes von 2 mg/m³ (Bild 2).

An offenen Verzinkungskesseln mit Randabsaugung fanden ebenfalls personengetragene und stationäre Messungen statt, um die Exposition gegenüber Zink und seinen Verbindungen sowohl in der A-Fraktion als auch in der E-Fraktion zu bestimmen und mit den jeweiligen Grenzwerten zu vergleichen (Tabelle 6).

Eine ähnliche Tendenz in der Höhe der Exposition zeigt sich auch bei den offenen Verzinkungskesseln. Der Maximalwert für Zink und seine Verbindungen in der A-Fraktion liegt oberhalb und der Maximalwert für Zink und seine Verbindungen in der E-Fraktion unterhalb des Grenzwertes. Perzentile wurden hier aufgrund der geringen Anzahl der Messwerte nicht ermittelt.

4.1.3 Zinkmesswerte bei der Nachbearbeitung

Beim Abrüsten und Nachbearbeiten erfolgten personengetragene und stationäre Probenahmen, um zu prüfen, ob der Grenzwert von Zink und seinen Verbindungen in der A-Fraktion mit einem Grenzwert von 0,1 mg/m³ eingehalten wird (Tabelle 7). Bei den personengetragenen Messungen liegt das 90-Perzentil auf dem Niveau des Grenzwertes, der Maximalwert bei 0,21 mg/m³ (Bild 3).

Beim Abrüsten und Nachbearbeiten fanden ebenfalls personengetragene und stationäre Probenahmen statt, um zu prüfen, ob der Grenzwert für Zink und seine Verbindungen in der E-Fraktion mit einem Grenzwert von 2 mg/m³ eingehalten wird (Tabelle 8). Ein ähnliches Bild wie bei den Messwerten von Zink und seinen Verbindungen in der A-Fraktion zeigt sich auch

Tabelle 5. Verzinkungskessel, geschlossen mit Absaugung.

| Gefahrstoff, Messstrategie | Anzahl Mess-ergebnisse | Anzahl Betriebe | Anzahl Werte \leq GW in % | Anzahl $<$ Werte | Minimalwert in mg/m ³ | 50%-Wert in mg/m ³ | 90%-Wert in mg/m ³ | 95%-Wert in mg/m ³ | Maximalwert in mg/m ³ |
|--|------------------------|-----------------|-----------------------------|------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| Zink und seine Verbindungen in der E-Fraktion, an der Person | 31 | 30 | 100 | 0 | 0,026 | 0,18 | 0,36 | 0,45 | 0,69 |
| Zink und seine Verbindungen in der E-Fraktion, stationär | 31 | 30 | 100 | 1 | 0,00088 | 0,05 | 0,19 | 0,6 | 1,6 |

Tabelle 6. Verzinkungskessel, offen, mit Randabsaugung.

| Gefahrstoff, Messstrategie | Anzahl Mess-ergebnisse | Anzahl Betriebe | Anzahl Werte \leq GW in % | Anzahl $<$ Werte | Minimalwert in mg/m ³ | 50%-Wert in mg/m ³ | 90%-Wert in mg/m ³ | 95%-Wert in mg/m ³ | Maximalwert in mg/m ³ |
|--|------------------------|-----------------|-----------------------------|------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| Zink und seine Verbindungen in der A-Fraktion, an der Person | 7 | 7 | 71 | 0 | 0,018 | – | – | – | 0,26 |
| Zink und seine Verbindungen in der A-Fraktion, stationär | 6 | 6 | 50 | 0 | 0,0064 | – | – | – | 1,3 |
| Zink und seine Verbindungen in der E-Fraktion, an der Person | 7 | 7 | 100 | 0 | 0,05 | – | – | – | 0,81 |
| Zink und seine Verbindungen in der E-Fraktion, stationär | 6 | 6 | 100 | 0 | 0,041 | – | – | – | 1,6 |

Tabelle 7. Abrüsten und Nachbearbeitung.

| Gefahrstoff, Messstrategie | Anzahl Mess-ergebnisse | Anzahl Betriebe | Anzahl Werte \leq GW in % | Anzahl $<$ Werte | Minimalwert in mg/m ³ | 50%-Wert in mg/m ³ | 90%-Wert in mg/m ³ | 95%-Wert in mg/m ³ | Maximalwert in mg/m ³ |
|--|------------------------|-----------------|-----------------------------|------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| Zink und seine Verbindungen in der A-Fraktion, an der Person | 35 | 35 | 89 | 2 | 0,0039 | 0,02 | 0,1 | 0,13 | 0,21 |
| Zink und seine Verbindungen in der A-Fraktion, stationär | 33 | 33 | 100 | 0 | 0,000066 | 0,01 | 0,029 | 0,033 | 0,071 |

hier. Das 90-Perzentil liegt mit 1,96 mg/m³ in Grenzwerthöhe (Bild 4).

5 Zusammenfassung und Fazit

Die Ergebnisse des Messprogramms machen deutlich, dass es in einzelnen Feuerverzinkereien in bestimmten Arbeitsbereichen bei unterschiedlichen Prozessschritten durchaus zur Überschreitung einzelner Grenzwerte kommen kann, siehe auch [8; 10].

Im Bereich der Vorbehandlung wurde der AGW für Chlorwasserstoff in Betrieben mit offenen Beizbädern ohne Randabsaugung zum Teil deutlich überschritten. Hier sollte zunächst die Möglichkeit der Anwendung emissionsarmer Verfahren, z. B. der Einsatz von Emissionshemmern, geprüft werden, gefolgt von kollektiven Schutzmaßnahmen technischer Art an der Gefahrenquelle, wie einer angemessenen Be- und Entlüftung, z. B. in Gestalt einer wirksamen Randabsaugung an vergleichsweise kleineren Prozessbehältern. Im Gegensatz dazu lagen die Messwerte für Chlorwasserstoff in Betrieben mit geschlossener bzw. eingehauster Vorbehandlung deutlich unterhalb des AGW.

Beim eigentlichen Verzinkungsschritt im Verzinkungskessel gab es vereinzelt Überschreitungen des AGW für Zink und seine Verbindungen in der A-Fraktion, unabhängig davon, ob es sich um ebenerdige Anlagen mit Randabsaugung oder um geschlossene bzw. eingehauste Anlagen mit Absaugung handelte. Ursächlich hierfür ist primär das immer wiederkehrende manuelle Abziehen der Schlacke auf der flüssigen Zinkoberfläche. Dieser Zusammenhang konnte bereits 2017 im Rahmen der messtechni-

Tabelle 8. Abrüsten und Nachbearbeiten.

| Gefahrstoff, Messstrategie | Anzahl Mess-ergebnisse | Anzahl Betriebe | Anzahl Werte \leq GW in % | Anzahl $<$ Werte | Minimalwert in mg/m ³ | 50%-Wert in mg/m ³ | 90%-Wert in mg/m ³ | 95%-Wert in mg/m ³ | Maximalwert in mg/m ³ |
|--|------------------------|-----------------|-----------------------------|------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| Zink und seine Verbindungen in der E-Fraktion, an der Person | 35 | 35 | 89 | 0 | 0,026 | 0,31 | 1,96 | 2,7 | 3,6 |
| Zink und seine Verbindungen in der E-Fraktion, stationär | 33 | 33 | 100 | 0 | 0,015 | 0,11 | 0,37 | 0,62 | 0,73 |

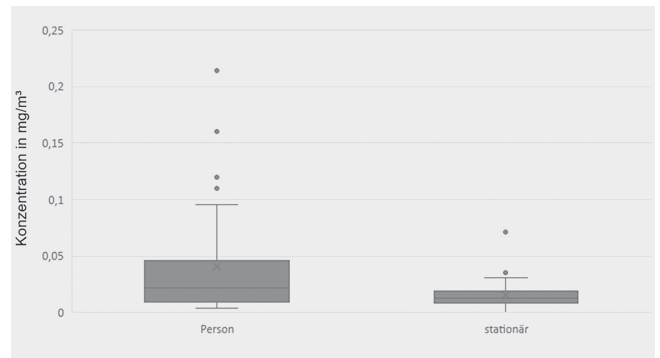


Bild 3. Nachbearbeitung, Zink und seine Verbindungen in der A-Fraktion. Bild: D. Heini, BGHM.

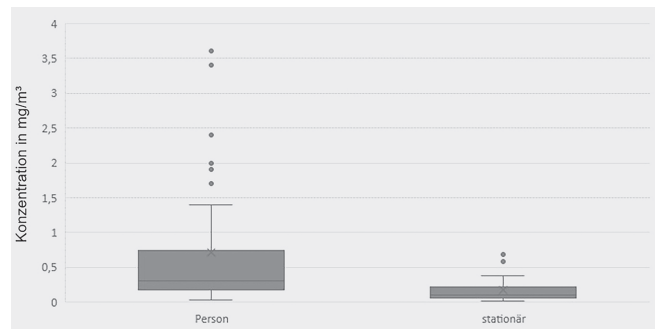


Bild 4. Nachbearbeitung, Zink und seine Verbindungen in der E-Fraktion. Bild: D. Heini, BGHM.

schen Bestimmung von ultrafeinen Partikeln beim Feuerverzinken beobachtet werden [11]. Ein Lösungsansatz wäre die Verfahrenssubstitution durch Automatisierung des manuellen Abziehens der Schlacke. Als technische und organisatorische Maßnahme sollte der Erfassungsgrad der vorhandenen Absauganlagen im Einzelfall erhöht und deren Wirksamkeit regelmäßig überprüft werden.

Bei der mechanischen Nachbearbeitung der verzinkten Werkstücke kann es vor allem beim Einsatz von handgeführten Schleifmaschinen ohne Erfassung zur Überschreitung des Grenzwertes für Zink und seine Verbindungen in der A-Fraktion kommen. Die betreffenden Maschinen sollten an einen fahrbaren Entstauber angeschlossen werden.

Konkretere Informationen zu weiteren Schutzmaßnahmen sind sowohl in der DGUV Information „Stückverzinken“ [10] als auch in der Expositionsbeschreibung „Gefahrstoffexpositionen beim Stückverzinken“ der BGHM [8] beschrieben.

Literatur

- [1] MAK- und BAT-Werte-Liste. Hrsg.: Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG). Weinheim: Wiley-VCH.
- [2] Technische Regel für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte (TRGS 900). Ausg. 1/2 2006. BArbBl. (2006) Nr. 1, S. 41-55, zul. geänd. GMBI. (2019) Nr. 7, S. 117-119.
- [3] *Beckett, W. S.; Chalupa, D. F.; Puly-Brown, A.; Speers, D. M.; Stewart, J. C.; Frampton, M. W.* et al.: Comparing inhaled ultrafine versus fine zinc oxide particles in healthy humans. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 171 (2005) S. 1129-1135.

- [4] *Monsé, C.; Hagemeyer, O.; Raulf, M.; Jettkant, B.; van Kampen, V.; Kendzia, B.* et al.: Concentration-dependent systemic response after inhalation of nano-sized zinc oxide particles in human volunteers. *Part. Fibre Toxicol.* 15 (2018) 8.
- [5] Das Messsystem Gefährdungsermittlung der UV-Träger (MGU). 7. akt. Aufl. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e. V. (DGUV), Sankt Augustin 2013.
- [6] *Gabriel, S.; Van Gelder, R.; Stamm, R.; Koppisch, D.; Arnone, M.; Koch, U.*: Drei Millionen Datensätze in der Expositionsdatenbank MEGA. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 76 (2016) Nr. 11/12, S. 422-424.
- [7] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition (TRGS 402). Ausg. GMBI. (2010) Nr. 12, S. 231-253; zul. geänd.: GMBI. (2016) Nr. 43, S. 843-846.
- [8] Expositionsbeschreibung: Gefahrstoffexpositionen beim Stückverzinken. Hrsg.: Berufsgenossenschaft Holz und Metall (BGHM), Mainz 2019.
- [9] Anorganische Säuren, flüchtig: Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff, Salpetersäure (Kennzahl 6172). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 38. Lfg. IV/2007. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e. V. (DGUV), Berlin. Berlin: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg.
- [10] DGUV Information 209-086: Stückverzinken. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e. V. (DGUV). Berlin, Juli 2017.
- [11] *Poppe, M.; Weiß, R.*: Messtechnische Bestimmung von ultrafeinen Partikeln (UFP) beim Feuerverzinken. *Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft* 77 (2017) Nr. 1/2, S. 7-11.

Marnix Poppe,
Dieter Heintl,
Dr. rer. nat. Andreas Voßberg,
 Berufsgenossenschaft Holz und Metall (BGHM), Hannover.
Dr. rer. nat. Christian Monsé,
 Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IPA), Bochum.
Stefan Gabriel,
 Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.