



De gezondheidsrisico's van werken met chroom-6

Whitepaper Kiwa Compliance

November 2018



Inhoud

| | |
|---|----|
| Waarom deze whitepaper? | 3 |
| Wat is chroom-6? | 4 |
| Waar wordt/werd het voor gebruikt? | 5 |
| In welke bedrijven/branches kun je chroom-6 aantreffen? | 7 |
| Wanneer is chroom-6 gevaarlijk? | 9 |
| Wat zijn de gezondheidsrisico's van chroom-6? | 10 |
| Hoe bepaal je de aanwezigheid van chroom-6 in verf of primer? | 11 |
| Snelscan op locatie | 12 |
| Hoe kun je veilig werken bij een chroom-6-verdenking? | 14 |
| Hoe kunt u chroom-6 veilig laten verwijderen? | 16 |

Waarom deze whitepaper?

Chroom-6 is de afgelopen jaren veel negatief in het nieuws geweest. 2500 medewerkers van Defensie hebben zich gemeld met gezondheidsklachten als gevolg van werken met chroom-6 en ook bij de NS en de gemeente Tilburg zijn mensen ziek geworden van chroom-6.

De media beschrijven chroom-6 als 'uiterst giftige stof'. Chroom-6 kan in bepaalde toepassingen en situaties inderdaad een gevaar opleveren voor de gezondheid. Deze whitepaper beschrijft het gezondheidsrisico van werken met chroom-6, hoe u het kunt aantonen en hoe u het veilig kunt laten verwijderen.

De informatie in deze whitepaper is afkomstig van Dr. Marcel Brouns, chemicus en oprichter van Shield Group (later Kiwa Compliance Nederland), Richard Bos; chroom-6-specialist bij Kiwa Compliance en Frank-Maarten Gribnau, Group director Kiwa Compliance International; aangevuld met informatie van de [website van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu \(RIVM\)](#).

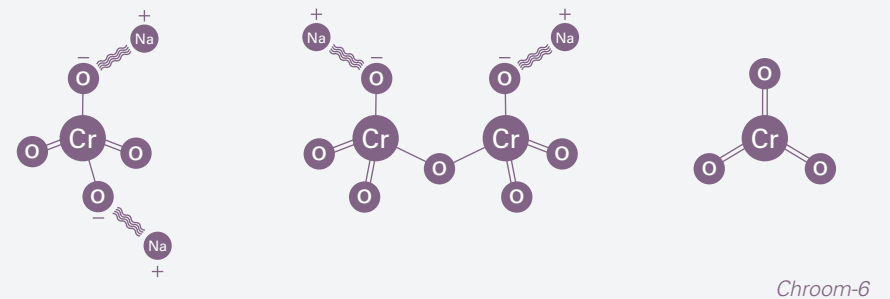
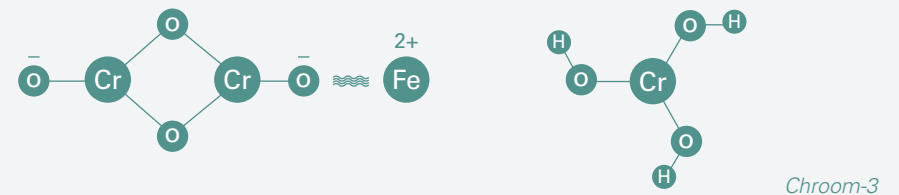
Wat is chroom-6?

Chroom-6 is een van de vormen van het chemische element chroom (Cr). Chroom is een metaal: staalgrijs, hard, broos en weerspiegelend. De naam van het element is afgeleid van het Griekse chroma ('kleur') vanwege de vele intens kleurrijke verbindingen die chroom kan aangaan.

Zeswaardig chroom

Het element chroom is een zogenoemd 'transitie-element'. Transitie-elementen kunnen in chemische verbindingen elektronen zowel afstaan als opnemen. Chroom is vooral bekend om het afstaan van elektronen in chemische verbindingen. Hierdoor wordt het element zelf positief¹. Wanneer chroom zes elektronen afstaat, dan ontstaat hexavalent ('zeswaardig') chroom (Cr 6+), beter bekend als 'chroom-6'.

¹ Door het afstaan van twee elektronen ontstaat een 'bivalente' chroomverbinding, et cetera. In totaal kent chroom zes positieve ('valente') verbindingen. Hiervan is +3 het meest stabiel; de +3 en +6 zijn de meest voorkomende vormen van chroomverbindingen, terwijl de andere vormen eerder zeldzaam zijn.



Dus wanneer chroom een 6-tal elektronen afstaat, dan ontstaat hexavalent chroom of Cr 6+; in de volksmond chroom-6.

Waar wordt/werd het voor gebruikt?

Chroom-6 hecht zich gemakkelijk aan metalen oppervlakten. Het werd en wordt daarom veelvuldig toegepast in metaalbewerking (zoals plating). Maar het werd ook veel gebruikt in verven en pigmenten, als conserveermiddel van hout, in vuurvast ovenmateriaal, om leer te looien en te kleuren (tanning), als katalysator en zelfs als toevoeging aan cement. Veel van deze toepassingen zijn inmiddels verboden in de EU vanwege het gevaarlijke karakter van de stof.



Wateroplosbare chroom-6-verbindingen

Chroom-6-verbindingen kunnen opgedeeld worden in twee categorieën: water-onoplosbare en wateroplosbare verbindingen. Oplosbare chroom-6-verbindingen worden voornamelijk gebruikt als pigment in textiel of als oxidatiemiddel tijdens oppervlaktebehandelingen van metalen.²

Water-onoplosbare chroom-6+-verbindingen

De meest voorkomende water onoplosbare chroom-6-verbindingen zijn: bariumchromaat, calciumchromaat, loodchromaat, strontiumchromaat en zinkchromaat. Zink- en strontiumchromaat worden vaak toegevoegd aan verf als lichtgeel pigment, niet vanwege de kleur maar voor de corrosiebestendige eigenschappen. Deze verf wordt toegepast op staal als anticorrosieve primer. Loodchromaat wordt als pigment toegevoegd aan verf vanwege de gele kleur in combinatie met roestwerende eigenschappen. Loodchromaatverf is vaker als toplaag van een coating terug te vinden.

² Enkele wateroplosbare Cr (VI)-verbindingen zijn: kaliumchromaat, kaliumdichromaat en natriumdichromaat. Kaliumchromaat wordt onder andere gebruikt als titratie-indicator om het chloridegehalte te bepalen, kaliumdichromaat wordt onder andere als oxidatiemiddel gebruikt om lucifers te maken en natriumdichromaat wordt als pigment gebruikt om textiel te kleuren.

Waar wordt/werd het voor gebruikt?

In het kader van de discussie over de gezondheidsrisico's van chroom-6, behoeven twee van bovengenoemde toepassingen enige toelichting:

1. *Het gebruik in verf*

In het (verre) verleden werd het mineraal crocoite ('loodchromaat' = chroom-6-houdend) vermalen en gebruikt als een geel pigment. Meer recent werd het kunstmatig gefabriceerd en op grote schaal gebruikt als een gele kleur. Dit pigment degradeert (verfletst) niet onder invloed van de zon, maar wordt enigermate donkerder vanwege verval naar Cr 3+. Het heeft een uitgesproken gele kleur en werd gebruikt op schoolbussen in de USA en de bestelwagens van Deutsche Post.

Daarnaast werd zinkchromaat (ook chroom-6-houdend) gebruikt als primer. Dit werd vooral gebruikt op metaaloppervlakten, zoals op de hokjes langs de Nederlandse spoorwegen, op schepen, portalen boven snelwegen, kunstwerken et cetera.

2. *Het gebruik in houtbeschermende middelen*

Vanwege de toxiciteit van chroom-6-zouten, zijn deze ook gebruikt voor het conserveren van hout: tegen schimmels en insecten. De toegepaste conserveeroplossingen bevatten tot 65 procent chroom-6-oxide. Hiermee moet rekening gehouden worden bij afbraak van gebouwen en op eventueel hergebruik van hout (als spaanplaat).



Welke consumentenproducten bevatten chroom-6?

Het RIVM schrijft hierover:

Sinds 1994 is het verboden om chroom-6-houdende verf aan consumenten te verkopen. Ook is gebruik van chroom-6 in cosmetica en speelgoed verboden. Voor de concentraties chroom-6 in leer, cement en mengsels voor consumentengebruik (waaronder verf), zijn grenswaarden opgesteld binnen de Europese regelgeving (REACH³).

Voor verduurzaming van hout kunnen mengsels gebruikt zijn waarin chroom-6 aanwezig is. Het is echter niet toegestaan om hout waar consumenten veel mee in aanraking komen te verduurzamen met chroom-6-houdende verbindingen.

Uit onderzoek van het RIVM in 2011 blijkt dat de blootstelling van consumenten aan chroom-6 vanuit verduurzaamd hout lager is dan eerder werd gedacht. Voor het galvaniseren (verchromen) van metaal wordt chroom-6 gebruikt, maar dat wordt tijdens het galvaniseren omgezet in chroom. Chroom is niet schadelijk voor de gezondheid.

(Bron: https://www.rivm.nl/Onderwerpen/C/Chroom_6_en_CARAC/chroom6_consumenten)

³ REACH (Registratie Evaluatie en Autorisatie van Chemische Stoffen) is een verordening van de Europese Unie, onder meer bedoeld om de gezondheid van mens en milieu beter te beschermen tegen de risico's van chemische stoffen.

In welke bedrijven/branches kun je chroom-6 aantreffen?



A. De platingindustrie

Metalen oppervlakten worden mooi glanzend wanneer ze verchromd worden. Dit gebeurt door een dunne laag aan te brengen op vooraf behandelde (metalen) oppervlakten. Denk hierbij aan bumpers en motoren ⁴.

B. Vuurvaste (keramische) industrie

Cr 3+ werd veelvuldig gebruikt in de keramische industrie, vanwege de hoge temperatuurbestendigheid hiervan. Het gebruik van Cr 3+ daalt in deze bedrijfstak vanwege de mogelijkheid van de vorming van chroom-6 en de mogelijke impact daarvan op het milieu en de werkomgeving.

C. Houtconserveerbedrijven

Het is inmiddels verboden om chroom-6-zouten te gebruiken ter conservering, maar dat neemt niet weg dat nog veel houten constructies chroom-6 bevatten. Na de sloop van gebouwen wordt het hout hergebruikt in spaanplaten. Daardoor kunnen sloopbedrijven en medewerkers van spaanplaatfabrikanten blootgesteld worden aan chroom-6.

Tot voor kort werd er ook chroom-6 toegevoegd aan cement: zo kunnen diezelfde sloopbedrijven worden blootgesteld aan chroom-6, net als de verwerkers van puin tot puingranulaat.

⁴ Verchromen gebeurt doorgaans via elektrodepositie vanuit aangezuurde chromaat (6+) -oplossingen.

In welke bedrijven/branches kun je chroom-6 aantreffen?

Bij boren naar gas wordt chromaat gebruikt, omdat dit in vochtige situaties de oxidatie van staal voorkomt. Daarom wordt het toegevoegd aan *drilling mud*: een 'slijk' dat steeds van bovenaf langs de buizen wordt toegevoegd en dat als zowel smeermiddel als afdichtmiddel fungeert.

E. Lasbedrijven/lassers

Bij het lassen van roestvrijstaal kunnen zich chroom-6-houdende metaaldampen vormen.

F. Verf- en primerproducenten, de pigmentindustrie en bedrijven

Chroom-6 is nu verboden in verf en primer, althans in de EU en de USA. In het verleden is met name chroom-6-houdende primer in Nederland op grote schaal toegepast op metaaloppervlakten (spuitverf). Denk hierbij aan schepen, defensiematerieel, alle metalen infrastructurele objecten, zoals bruggen, viaducten, treinen, vliegtuigen, bussen en trafo-huisjes. Maar ook op industriële objecten met een metalen ondergrond zoals fabrieken, opslagtanks, zelfs auto's.

Dat betekent dus dat ook bedrijven die materiaal bewerken (boren, slijpen, schuren) dat gecoat is met chroom-6-houdende primer of verf dus in contact kunnen komen met chroom-6.



Wanneer is chroom-6 gevaarlijk?



Of chroom-6 gevaarlijk is, is afhankelijk van hoe men eraan wordt blootgesteld. Chroom-6 kan het lichaam binnendringen via de longen, de huid of via de mond.

Bewerken is gevaarlijk

Voor de discussie in Nederland is vooral de toepassing van chroom-6 als primer op metaalobjecten van belang. Als het eenmaal is aangebracht en uitgehard, is chroom-6 niet gevaarlijk. De problemen ontstaan pas wanneer men het object waarop de primer is aangebracht gaat bewerken (boren, slijpen, lassen) of als men de verf en de onderliggende primer gaat verwijderen; in principe alle activiteiten waarbij er deeltjes kunnen vrijkomen, in rook-, damp- of stofvorm. Die deeltjes zullen dan ook chroom-6-houdend zijn en die kunnen dan, meestal door inademing, in het lichaam terechtkomen.

Blootstelling aan chroom-6 brengt drie types gezondheidsrisico's met zich mee:

Wat zijn de gezondheidsrisico's van chroom-6?

1

Allergische reacties door blootstelling aan de huid

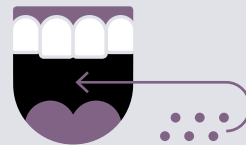
Zoals eerder vermeld, worden chroom-6-zouten (*chromaten*) gebruikt voor onder andere leerproducten, verven, cement en anti-corrosietoepassingen. Contact met deze chromaathoudende stoffen kan leiden tot allergische dermatitis, resulterend in ontstekingen en huidzweren, ook wel 'chromozweren' genoemd. Deze conditie komt vaak voor bij arbeidskrachten die blootgesteld zijn geweest aan sterke chromaatoplossingen in elektroplating(verchrom)bedrijven, leerlooierijen en chroomproducerende bedrijven.



2

Vergiftiging door opname via de mond (inslikken)

Eten en drinken kan besmet raken met chroom-6 (het kan bijvoorbeeld aanwezig zijn in drinkwater). Het via de mond binnenkrijgen van chroom-6 kan leiden tot 'acute orale toxiciteit' (schadelijke effecten die zich voordoen na inslikken). Deze effecten treden op bij het binnenkrijgen van 50 tot 150 mg/kg en worden veroorzaakt door de sterke oxiderende eigenschappen van chroom-6. Wanneer chroom-6 de bloedstroom bereikt, kunnen oxiderende reacties plaatvinden, die schade aanrichten aan de nieren, lever en bloedcellen. Een therapie van intensieve

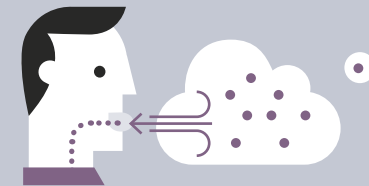


3

dialyse kan uitkomst bieden.

Kankerverwekkend na inhalatie (inademing)

Bewerking van met chroom-6 gecoat materiaal kan leiden tot inhalatie van chroom-6-deeltjes. Chroom-6-houdend stof is carcinogeen: het is genotoxisch⁵. Dat betekent dat de stof het DNA beschadigt en zo erfelijke veranderingen en kanker kan veroorzaken.



⁵ De literatuur beschrijft drie mechanismen die de gentoxiciteit verklaren:

- I Het eerste mechanisme betreft de vorming van hoog-reactief hydroxyl en andere radicalen als een bijproduct van de reductie (omzetting) van Cr 6+ tot Cr 3+ in het menselijk lichaam (via de longen).
- II Het tweede mechanisme betreft het binden van Cr 5+, geproduceerd door reductie in de cel, en Cr 4+ met het DNA in de cellen.
- III Het laatste beschreven proces wijt de gentoxiciteit aan het binden van het eindproduct van de reductie van Cr 3+ aan het DNA.

Hoe bepaal je de aanwezigheid van chroom-6 in verf of primer?

Er zijn diverse methoden om de aanwezigheid van chroom-6 vast te stellen. Ze verschillen in de manier om het chroom-6 in de verf of primer los te krijgen van de stof waarin het oorspronkelijk was toegevoegd als pigment. Sommige van de chroom-6 houdende pigmenten zijn namelijk moeilijk oplosbaar.

Zure of basische oplossing

Dit proces wordt nog eens bemoeilijkt door de mogelijke degradatie van chroom-6 naar chroom-3 (Cr 3+) in zure, waterige oplossingen. Daarom gebruiken sommige methodes een gebufferde basische oplossing die veel chroomhoudende zouten gemakkelijk oplost en reductie van chroom-6 naar chroom-3 vermindert.

Kleurintensiteit meten

Als het chroom-6 eenmaal is opgelost, kan er na toevoeging van een specifiek chemisch reagens een kleuring ontstaan. De intensiteit van de kleur heeft een directe relatie met de hoeveelheid chroom-6 dat aanwezig is in het monster. De intensiteit kan worden vastgesteld met een UV/VIS-spectrofotometer.

Bij twijfel: aanvullend laboratoriumonderzoek

Bij twijfel of er chroom-6 aanwezig is, kan onderzoek van een aanvullend monster in een laboratorium uitkomst bieden. Dit kan zowel een materiaalmonster zijn (bijvoorbeeld een verf- of coatingschilfer) als een stofmonster. Een ion-chromatograaf, gekoppeld aan een spectrofotometrische detector identificeert de aanwezigheid en bepaalt de hoeveelheid van chroom-6⁶.

Snelscan op locatie

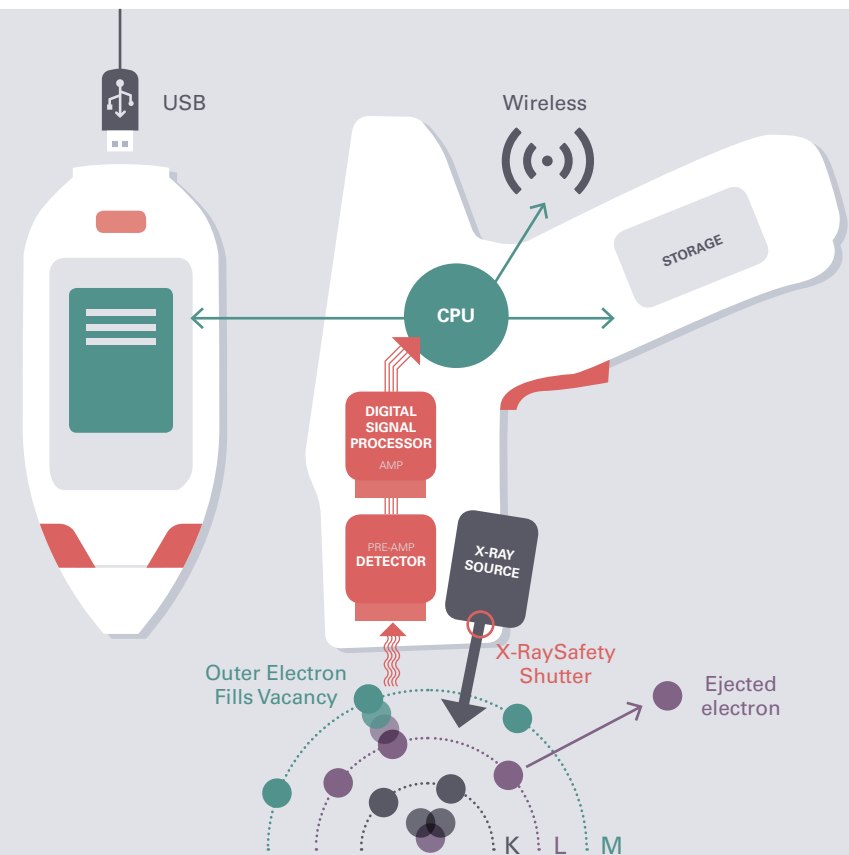
Om de aanwezigheid van chroom-6 te bepalen, voert Kiwa Compliance een snelscan op locatie uit. In zo'n geval testen we een oppervlak met een draagbaar röntgen-testapparaat. Als we daarmee chroom meten, beschouwen we de verflaag als 'chroom-6 verdacht' en voeren we een aanvullende sneltest uit.

XRF analyzer

Met de *handheld X-ray fluorescent (XRF) analyzer* kunnen we op locatie een kwalitatieve chroommeting uitvoeren. Dat doen we met *Positive Material Identification (PMI)*; daarmee kunnen we de aanwezigheid van chroom vaststellen, maar niet de valentie (de waarde van de chroomverbinding). Het apparaat stuurt röntgenstraling naar een oppervlak; de fluorescente straling die terugkaatst, vertelt ons welke chemische elementen op het oppervlak aanwezig zijn⁷.

⁷ Het principe van X-ray fluorescentie (XRF) is gebaseerd op het instralen van röntgenstraling op een element, waardoor de elektronen uit het eerste of tweede orbitaal (K of L) worden gestoten. De lege plekken worden opgevuld met elektronen uit hogere orbitalen.

Schematische weergave van een handheld XRF analyzer



Snelscan op locatie

Meerdere lagen meten

We gebruiken bovendien een laagdiktemeter om te beoordelen of onze handheld XRF analyzer alle verflagen kan meenemen in de analyse. Als de verflagen samen te dik zijn, dan zullen wij een zogenoemde 'destructieve handeling' verrichten (bijvoorbeeld een diepe kras maken in de verf- of coatinglagen). Zo kunnen we de XRF analyzer 'dieper' laten meten en krijgen we alsnog een volledig beeld van de verschillende lagen.

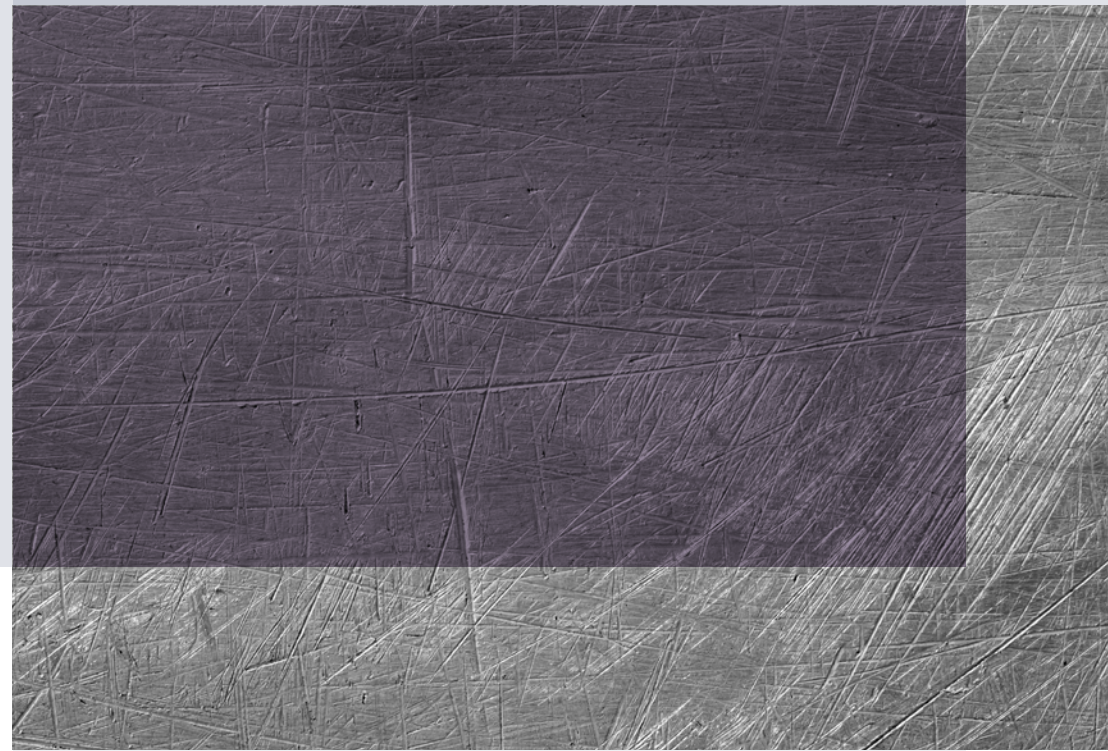
Sneltest op locatie

Wanneer een oppervlak chroom-6 verdacht is, kunnen we met een sneltest op locatie de aanwezigheid van chroom-6 onderzoeken. Deze test is eerder kwalitatief dan kwantitatief.

De test is vrij eenvoudig:

Met een ruitjeskrasser maken we enkele krassen in het te analyseren oppervlak. Vervolgens maken wij een swab-stick vochtig met een zoutzuuroplossing (6 mol/L) en wrijven hiermee over de bekraste laag. Daarna brengen wij enkele druppels diphenylcarbazine-oplossing (10 g/L) op de swab-stick aan. Wanneer er sprake is van chroom-6, verkleurt de swab-stick binnen 30 seconden en zien we een paars-violette kleur. Dit is een eenvoudige en snelle techniek om kwalitatief chroom-6 aan te tonen.

De sneltests zijn (online) te koop, maar het testproces is zodanig kritisch dat je alleen de juiste kwalitatieve uitslag krijgt bij gegarandeerd kwalitatief goede tests. De betrouwbaarheid van de test is hoger als je die door professionals voorafgaand aan het onderzoek in een laboratorium laat maken.



Hoe kun je veilig werken bij een chroom-6-verdenking?

Het gezondheidsrisico is afhankelijk van de werksituatie, de mate van blootstelling, duur van de blootstelling, het type chroom-6 verbinding en de opnameroute (mond, huid of longen). Zoals eerder gezegd: zolang je het chroom laat zitten en geen beschadigingen optreden zijn er geen risico's. Risico's ontstaan bij bewerkingen, zoals schuren, snijden, zagen, lassen et cetera.

Blootstellingsonderzoek

Of medewerkers worden blootgesteld aan chroom-6 kan onderzocht worden met:

- Personal Air Sampling (PAS): hiermee kun je de concentratie in de ademzone van een medewerker tijdens werkzaamheden meten.
- Stationaire metingen: hierbij worden op de achtergrond continu metingen verricht.

Grenswaarden in arbocatalogus

Sinds 2006 rapporteert de richtlijn voor de arbocatalogus de grenswaarden voor gezondheidsschadelijke stoffen. Dit zijn zogenoemde 'tijdgewogen gemiddelde grenswaarden (TGG)' van gezondheidsschadelijke stoffen in de werkatmosfeer. In de richtlijn staan ook de grenswaarden van oplosbare en onoplosbare chroom-6 verbindingen beschreven. De grenswaarden voor chroom-6 zijn in verloop van tijd steeds strenger geworden.

Nieuwe grenswaarde

Vanaf 1 maart 2017 wordt er geen onderscheid meer gemaakt tussen water-onoplosbare en wateroplosbare chroom-6-verbindingen. Er geldt nog maar één grenswaarde van chroom-6 in werkatmosfeer: 1 µg/m³ – TGG 8u. Deze nieuwe

Hoe kun je veilig werken bij een chroom-6-verdenking?

grenswaarde is enigszins vergelijkbaar met de nieuwe, strengere norm voor asbest. De verwachting is dat de eis voor chroom-6-verbindingen alleen maar strenger wordt en dat chroom-6 in de toekomst nauwelijks nog toegepast mag worden.

Ook gevaarlijk onder de norm

Chroom-6 verbindingen zijn op zo'n manier schadelijk, dat ze bij elke blootstelling al enige kans op schadelijke gezondheidseffecten geven. Een concentratie onder de norm wil daarom niet zeggen dat er dan geen kans op gezondheidseffecten is: er is dan toch een kleine kans dat de blootgestelde medewerker ziek wordt. Bij concentraties onder de norm worden deze kleine risico's echter door de overheid geaccepteerd.

Moeilijk meetbaar in vochtige lucht

Beschikbare gegevens geven aan dat chroom-6 na het vrijkomen in de buitenlucht onder gebruikelijke omstandigheden relatief stabiel is in de omgevingslucht en dus niet verandert. In werksituaties zal de omzetting van chroom-6 afhankelijk zijn van de omstandigheden zoals bijvoorbeeld de hoeveelheid vocht. In heel vochtige omstandigheden wordt chroom-6 al snel omgezet naar chroom-3 en kan daardoor onjuiste meetwaarden opleveren.



Alleen bij uitzondering

De Europese Commissie heeft chroom-6 opgenomen in bijlage XIV van de Registratie Evaluatie en Autorisatie van Chemische Stoffen (REACH)-verordening. Dit betekent dat het vanaf 21 september 2017 is verboden chroomhoudende verf te gebruiken, tenzij men een 'autorisatie tot gebruik' heeft.

Beschermingsmiddelen verdachte oppervlakken

Bij werkzaamheden aan oppervlakken die verdacht chroomhoudend zijn, moeten mensen persoonlijke beschermingsmiddelen gebruiken, waaronder beschermende kleding, handschoenen en P3-adembescherming. Na gebruik moeten de beschermingsmiddelen verpakt worden en afgevoerd als chemisch afval.

Hoe kunt u chroom-6 veilig laten verwijderen?

Om chroom-6 gecontroleerd en veilig te verwijderen, worden in Nederland saneringen uitgevoerd onder asbestcondities, zodat de juiste deskundigheid, materialen en bescherming wordt gebruikt.

Asbestcondities

De ruimte met het besmette oppervlak wordt hermetisch afgesloten met folie. Een onderdrukmaschine met HEPA-filter wordt geplaatst om de lucht af te zuigen en te filteren. Het saneringsgebied wordt afgezet met borden 'geen toegang voor onbevoegden'.

Saneerders beschermd

De saneerders dragen persoonlijke beschermingsmiddelen, beschermende kleding, handschoenen en volgelaatsmaskers met aanblaasunit met P3-filter. Verder gelden de voor saneringen gebruikelijke douche procedures als hygiënische maatregel, zodat ze zeker weten dat er geen stof op het lichaam achterblijft. De gebruikte kleding, handschoenen, ondergoed, sokken, handdoeken worden allemaal in een afvalzak verzameld voor afvoer als chemisch afval.

Groen licht

De eindcontrole na een chroom-6 sanering gebeurt door een geaccrediteerd laboratorium, want alleen meten is weten. Dat zijn doorgaans de laboratoria die zich ook bezighouden met asbestsaneringen, zoals dat van Kiwa Inspection & Testing. Er bestaat geen wettelijk voorgeschreven vrijgavenorm en/of methodiek. Daarom stellen verschillende bedrijven huisprocedures op en testen die op locatie op doeltreffendheid en betrouwbaarheid. Ook hierbij wordt de methodiek gebaseerd op die van asbestsaneringen, zoals visuele inspecties, luchtmetingen, stoffemonsteringen, et cetera.



Wilt u meer weten over chroom-6 of vermoedt u de aanwezigheid van chroom-6 in de werksituatie? Neem dan contact op met de chroom-6-expert van Kiwa Compliance:

Richard Bos

Divisiedirecteur Kiwa Oesterbaai:

M +32 477 77 98 70

E richard.bos@kiwaoesterbaai.be