Pominięty składnik

Jak niepozorny tlenek metalu wywołuje ogólnoświatową cezurę w ochronie pracy i środowiska

autor: Markus Sommer

Długołęka, październik 2026

Wersja 1.11 · październik 2026

O autorze

Pochodzę z rodziny izolerów. U nas zawód był przesądzony już w chwili narodzin. Ponieważ jako rzemieślnik nie byłem szczególnie przydatny, posadzono mnie w biurze, i tam zacząłem odpowiadać za dokumenty. W latach dziewięćdziesiątych nasze karty materiałowe pisałem jeszcze na maszynie. Chcieliśmy podawać pełny skład, więc raz za razem przepisywałem składniki tkanin szklanych, wełny mineralnej i bazaltowej: dwutlenek krzemu, tlenek glinu, tlenek wapnia.

Mój ojciec w 1988 roku założył własną wytwórnię izolacji tekstylnych. Trzy lata później zmarł w wieku 59 lat na azbestozę. Nigdy nie pracował bezpośrednio z azbestem, pracował jednak w pomieszczeniach, w których wcześniej produkowano maty azbestowe. Tych pomieszczeń nikt nie poddał sanacji.

9 sierpnia 2019 roku siedziałem w kawiarni w Austrii. Dzień wcześniej u producenta silników w pobliżu wyposażyliśmy prototyp w nową izolację termiczną. O godzinie 10:00 otrzymałem od niego wiadomość zatytułowaną „Chromium-6 alert". Na silnikach będących w eksploatacji znaleziono osady, których badanie wypadło dodatnio na chrom(VI).

Pojęcie chrom(VI) znałem do tego dnia wyłącznie z filmu „Erin Brockovich".

Jedno zdanie tego dnia przeoczyłem. Zapytano nas, czy nasze wyroby zawierają wapń, ponieważ wapń miałby sprzyjać powstawaniu chromu(VI).

Wapń. Składnik, którego nazwę przez lata wpisywałem na maszynie do naszych kart materiałowych. Chemia nigdy nie była moim ulubionym przedmiotem, ale chrom(VI) i wapń po prostu do siebie chemicznie nie pasowały. Obudziła się moja ciekawość i zacząłem szukać. I znalazłem związek między chromem(VI) a wapniem, pominiętym składnikiem.

Markus Sommer

Wprowadzenie

Materiały izolacyjne do wysokich temperatur zawierają tlenki zasadowe, przede wszystkim tlenek wapnia i tlenek sodu. Żaden z nich nie jest klasyfikowany jako rakotwórczy i żaden nie pojawia się w rozważaniach dotyczących chromu(VI). Powyżej około 300 °C reagują one z warstwą tlenku chromu na gorących elementach ze stali stopowej z chromem, tworząc chromian wapnia i chromian sodu. Powstają związki rakotwórcze, których nikt nie wyprodukował, nie zamówił ani nie zabudował.

W spalarniach odpadów tlenki zasadowe pochodzą z samego wsadu. Dochodzą do tego sorbenty oczyszczania spalin kwaśnych, wodorotlenek wapnia lub wodorowęglan sodu, wdmuchiwane jednak dopiero w ciągu spalin za kotłem, a więc dotyczące pyłu filtrowego i części instalacji położonych dalej.

Jako część popiołów tlenki z wsadu trafiają na chromonośne powierzchnie elementów rusztu i ciągów kotłowych i powstają chromiany. Podczas kolejnego remontu popioły te są wzbijane i uwalniane, dotychczas często bez koncepcji ochronnej.

Posługiwanie się pojęciem zbiorczym „chrom(VI)" zamiast prawidłowego nazwania związków chromu(VI), czyli chromianów, sprawiło, że przez dziesięciolecia nie pytano, jaki związek rzeczywiście występuje i jaki partner reakcji go wytworzył. Powstał zasób instalacji, pojazdów, podzespołów i pozostałości, który będzie zajmował dotknięte branże przez dziesięciolecia: wytwarzanie energii, spalanie odpadów, żeglugę, budowę pojazdów, utrzymanie ruchu, rozbiórkę i unieszkodliwianie.

Dla ochrony pracy i środowiska nie ma znaczenia, czy chrom(VI) jest stosowany celowo, powstał in situ, czy może powstać w każdej chwili. Jeżeli zostanie stwierdzony albo nie da się wykluczyć jego obecności, należy zareagować. Ocena ryzyka wypada we wszystkich trzech przypadkach tak samo.

Tam, gdzie powstawaniu można zapobiec, należy mu zapobiec. W izolacjach wysokotemperaturowych istnieją substytuty wykluczające drogę powstawania. W spalarniach odpadów powstawaniu zapobiec się nie da. Tam pozostaje uznanie, że ono zachodzi, i odpowiednie ułożenie ochrony pracy i środowiska.

Podstawą są nie tylko patenty, badania i dokumenty producentów, lecz także własne, dokumentowane od 2019 roku wizje lokalne oraz próbki zetarciowe i materiałowe pobrane na silnikach, w elektrowniach, spalarniach, na statkach, pojazdach i maszynach budowlanych. Niniejsza analiza nazywa chrom(VI) wraz z jego związkami, wynikających z nich partnerów reakcji oraz drogę, na której się łączą. Właśnie temu powstawaniu można w większości przypadków zapobiec. A gdy znamy związki, możemy je opanować (spalanie odpadów), usunąć (technika izolacyjna i sanacja) albo z góry zapobiec ich powstaniu (substytucja). Pytanie, czy nie należało tego dostrzec, jest uzasadnione; czasem jednak spojrzenie bywa przesłonięte. Doświadczenie azbestu powinno być dla nas przestrogą. Historia nie powinna się powtarzać, a jednak już się powtarza.

Podsumowanie istotnych ustaleń i ich konsekwencji

Niniejsza analiza skierowana jest do przedsiębiorstw, które izolują, eksploatują, serwisują lub unieszkodliwiają gorące elementy ze stali stopowej z chromem, utrzymują pojazdy albo mają do czynienia z pozostałościami ze spalania. Przedstawia, w jaki sposób chromian wapnia i chromian sodu powstają w tych obszarach in situ, jakie są na to dowody i jakie wynikają z tego obowiązki.

Ustalenie zasadnicze

Izolacja, która w stanie dostawy nie zawiera chromu(VI), może przez swój własny skład przyczyniać się do powstawania chromianów podczas eksploatacji. Informacja, że materiał izolacyjny w stanie dostawy nie zawiera chromu(VI), nie odpowiada na pytanie, czy w przewidzianym zastosowaniu przyczynia się on do powstawania chromianów.

Powstawanie i zasięg

Powstawanie wymaga czterech warunków: źródła chromu, z reguły warstwy tlenkowej stali stopowej z chromem, tlenku zasadowego jako partnera reakcji, tlenu oraz podwyższonej temperatury. Chromian sodu powstaje od około 200 °C, chromian wapnia od około 300 do 350 °C. Partner reakcji pochodzi z krzemianu wapnia, wełny mineralnej i skalnej, tkaniny z włókna E, wełen AES, mas ogniotrwałych, past montażowych lub pozostałości ze spalania.

Zagadnienie nie jest więc związane ani z jednym wyrobem, ani z jednym producentem. Tlenki zasadowe są konstytutywnym składnikiem stopu szklarskiego, z którego ciągnie się większość włókien wysokotemperaturowych, i trafiają do receptury nieuchronnie wraz ze stłuczką, wapieniem i dolomitem (rozdział 13).

Stan dowodów

Droga powstawania została opisana w patencie już w 1939 roku i od tego czasu wielokrotnie potwierdzona doświadczalnie, ostatnio bezpośrednim wykryciem chromianu wapnia i chromianu sodu na granicy faz między metalem a materiałem izolacyjnym (rozdział 10). Producenci i użytkownicy opisywali ją we własnych komunikatach od 1990 roku, poczynając od Plant Service Bulletin firmy Babcock & Wilcox, a następnie w komunikatach serwisowych i instrukcjach technicznych z lat 2020 do 2025 (rozdział 16). Dochodzą do tego własne wizje lokalne oraz próbki zetarciowe i materiałowe od 2019 roku na silnikach, w elektrowniach, spalarniach, na statkach, pojazdach i maszynach budowlanych (rozdział 28). Te trzy linie dowodowe są od siebie niezależne i prowadzą do tego samego ustalenia.

Konieczne działania

Niemiecka TRGS 561 wymaga reżimu ochronnego już wtedy, gdy obciążenia nie da się wykluczyć. Dla oceny ryzyka nie ma znaczenia, czy chromian zastosowano celowo, czy powstał in situ. Pierwszeństwo ma substytucja: dostępne są materiały izolacyjne do wysokich temperatur bez reaktywnie dostępnych tlenków metali alkalicznych i ziem alkalicznych. Tam, gdzie powstawania nie da się uniknąć, jak przy spalaniu odpadów, pozostaje uznanie tego procesu i odpowiednie zorganizowanie ochrony pracy i środowiska.

Konsekwencje praktyczne

Podczas demontażu, konserwacji, czyszczenia, remontu, rozbiórki i ponownego użycia podzespołów chromiany powstałe w czasie eksploatacji mogą zostać uwolnione i narazić ludzi. Pył niesie chromian i opuszcza obszar pracy na narzędziach, odzieży i częściach.

Czyszczenie i dekontaminacja działają dla danej czynności. Nie usuwają przyczyny trwiącej w materiale: jeżeli izolacja zawierająca wapń pozostaje na gorącym elemencie ze stali stopowej z chromem, przy kolejnym obciążeniu termicznym chromiany powstają ponownie (rozdział 26).

Analityczne uznanie braku zagrożenia jest tyle warte, ile odzysk metody w danej matrycy. Dla izolacji termicznych nie istnieje metoda znormalizowana; metody przeniesione z innych matryc dają wyniki zaniżone aż do wartości bliskich zeru. Wynik zerowy bez podania odzysku nie jest dowodem nieobecności (rozdział 17).

W wypowiedziach producentów izolacji i organów bywa przywoływany nie w pełni wyjaśniony mechanizm powstawania, aby odłożyć dalej idące konsekwencje. To rozróżnienie nie wytrzymuje konfrontacji ze stanem dowodów.

To, że chromian wapnia i chromian sodu powstają na granicy faz między metalem stopowym z chromem a zasadowym materiałem izolacyjnym, zostało opisane w patencie, wykazane doświadczalnie, potwierdzone przez producentów we własnych komunikatach i wielokrotnie stwierdzone w terenie. Przedmiotem sporu jest dokładność warunków brzegowych, a nie sam proces.

Dochodzi do tego pewna cecha strukturalna. Organy, instytucje ubezpieczenia wypadkowego, związki producentów i stowarzyszenia zajmujące się substancjami szkodliwymi od dziesięcioleci ściśle współpracują z wytwórcami substytutów azbestu, a współpraca ta wytworzyła obszerny i działający zbiór przepisów dla sanacji azbestu oraz prawidłowego stosowania zamienników.

To, że te same klasy materiałów poza izolacją budynków, mianowicie w przemysłowej izolacji wysokotemperaturowej, same trafiają teraz w pole widzenia z powodu swoich składników, jest rozwojem niewygodnym. Stanu dowodów to nie zmienia.

Technika budowlana i instalacyjna z jednej strony oraz izolacja wysokotemperaturowa z drugiej wymagają rozdzielenia pod względem zastosowania, temperatury pracy i skutków. Rozdzielenie to wynika z prawa ochrony pracy i środowiska, ponieważ ocenie podlega czynność w jej rzeczywistych warunkach, a nie klasa materiału w ogólności.

Materiał izolacyjny nieszkodliwy w budynku może na gorącym elemencie ze stali stopowej z chromem wywołać problem chromianowy.

To rozróżnienie należy uznać, nawet jeżeli jest niewygodne dla dotkniętych producentów i dla organów nadzoru. To, że dokonuje się go dopiero teraz, jest wobec historii materiałów zrozumiałe.

Możliwe, a niniejsza analiza pokazuje to wyraźnie, byłoby wcześniej.

Chemia nie kłamie.

Spis treści

A. Pominięte zagadnienie 10

1. Wiedza jest udokumentowana od dziesięcioleci 10
2. Zagadnienie dotarło do Europy 11
3. Nieporozumienie wokół chromu(VI): pojęcie zbiorcze a pojedynczy związek 12
4. Obszary zastosowań i oczekiwane chromiany 15
5. Dlaczego zagadnienie nie jest rozpoznawane 17
6. Dlaczego staje się to zagadnieniem 18

B. Podstawy 20

7. Patent z lat 1938/1939: chromian wapnia jako świadomie wytwarzany produkt reakcji 20
8. Sód: przyspieszacz, substancja sterująca i czynnik tworzący chromiany 20
9. Chemiczny rdzeń drogi powstawania 20
10. Bezpośredni dowód doświadczalny: od mieszaniny modelowej do granicy faz metal–materiał izolacyjny 21

C. Technika izolacyjna: gorące elementy i izolacja 24

11. Od prażenia metalurgicznego do izolacji wysokotemperaturowej 24
12. Znaczenie dla tkanin ze szkła E, krzemianu wapnia, wełny mineralnej i aerogelowych systemów izolacyjnych 25
13. Dylemat producentów materiałów izolacyjnych 26
14. Transport w fazie gazowej: Tatar/Gannon i van Leeuwen 27
15. Czasy azbestu, zastąpienie azbestu i chryzotyl 29
16. Ostrzeżenia producentów i operatorów: udokumentowany stan wiedzy przemysłu 32
17. Analityka: metoda rozstrzyga o wyniku 36
18. Przepisy w porównaniu: jedna miara, pięć ujęć 38
19. Filozofia testów szybkich i francuskie badanie polowe 40

D. Pojazdy 42

20. Silniki pojazdów i komory silnika 42

E. Pozostałości ze spalania: popioły, osady kotłowe, kremacje 45

21. Popioły ze spalania i osady kotłowe 45
22. Stan wiedzy w Europie o pozostałościach ze spalania 46
23. Kremacje i dalsze materiały spalane zawierające chrom 47

F. Zdrowie, regulacje, pytania otwarte i wniosek 49

24. Zdrowotne i ekologiczne konsekwencje chromianów 49
25. Wytworzony przemysłowo czy powstały in situ: nierówna kontrola 51
26. Pozorne środki zaradcze: neutralizacja, WD-40 i „nieszkodliwy" chrom(III) 56
27. Chrom(III): zakładany stan końcowy 63
28. Własne wyniki z pola 66
29. Co można jeszcze zbadać, a co nie jest już otwarte 66
30. Skutki prawne nieprzestrzegania przepisów 67
31. O wyborze cytowanych przepisów 70
32. Rząd wielkości: eksperyment myślowy 72
33. Obowiązki w Polsce 74
34. Obowiązki w Niemczech 80
35. Obowiązki w Unii Europejskiej 86
36. Obowiązki w Niderlandach 89
37. Obowiązki w Zjednoczonym Królestwie 94
38. Załącznik: materiały izolacyjne z tlenkami zasadowymi i miejsca ich zabudowy 103

39. Wniosek 107
40. Ujawnienie powiązań 110
Źródła 111

A. Pominięte zagadnienie

1. Wiedza jest udokumentowana od dziesięcioleci

Droga powstawania chromianu wapnia i chromianu sodu nie jest nowa. Jest udokumentowana w patentach, pracach badawczych, dokumentach producentów i przepisach na przestrzeni ponad ośmiu dziesięcioleci. Poniższe zestawienie wymienia etapy wykorzystane w niniejszej analizie; dowody znajdują się we wskazanych rozdziałach.

Rok	Źródło	Udokumentowana treść
1939	Patent USA US 2,176,687 (Udy) [1]	Celowe wytwarzanie chromianu wapnia i chromianu sodu ze źródła chromu, wapna względnie sody oraz tlenu (rozdział 7).
2002	Paoletti, niemieckie Forschungszentrum Karlsruhe [50]	Chromian wapnia z tlenku chromu i tlenku wapnia w zakresie 500 do 850 °C w spalaniu odpadów, zależnie od dostępności tlenu (rozdział 21).
2004	Vehlow, Paoletti, Seifert, Sirini [51]	Prezentacja wyników wraz z termograwimetrią dla Cr_2O_3 i CaO z produktem $CaCrO_4$ (rozdział 21).
2010/2011	Toshiba, JP2011232021A [26]	Chromian wapnia na granicy faz między stalą nierdzewną a izolacją zawierającą wapń; ceramiczna warstwa rozdzielająca jako sposób zapobiegania (rozdział 11).
2015	Sayano et al. [11]	$CaCrO_4$ i Na_2CrO_4 zidentyfikowane doświadczalnie na granicy faz między metalem zawierającym chrom a materiałem izolacyjnym (rozdział 10).
2019	Korespondencja producenta [redacted] [52]	Wapń z materiału izolacyjnego w reakcji ze stalą nierdzewną zawierającą chrom wskazany jako przyczyna; występowanie we wszystkich typach silników (rozdział 16).
2019	Energy UK, Hexavalent Chromium Safety Bulletin Summary [92]	Wyrób zawierający wapń, temperatury powyżej 300 °C i stal zawierająca chrom jako trzy warunki; założenie obecności we wszystkich elektrowniach; jednocześnie wskazanie na WD-40 do wiązania i ścierania pozostałości (rozdział 26).
2019	Niemiecki Federalny Urząd Środowiska (UBA) [44]	Cr(VI) we wszystkich 25 badanych popiołach modelowych z pieców kremacyjnych (rozdział 23).
2019	Europejski dokument referencyjny BAT, spalanie odpadów [34]	Chrom sześciowartościowy jako substancja problematyczna pod względem wymywania z żużla paleniskowego (rozdział 22).
2020/2021	Caterpillar; Caterpillar Energy Solutions / Zeppelin [12, 13]	Stwierdzenia Cr(VI) na układach wydechowych i ich izolacjach; francuskie tłumaczenie biuletynu i niemieckojęzyczny okólnik (rozdział 16).
2023	Rockwool, europejska instrukcja ProRox [16, 24]	Osady Cr(VI) po zastosowaniu w wysokiej temperaturze, zagrożenie nowotworowe i środki ochrony przy demontażu (rozdział 16).

Rok	Źródło	Udokumentowana treść
2023	[redacted], [redacted] [25]	Stal zawierająca chrom, wapń na przykład z materiału izolacyjnego, tlen i temperatury powyżej 400 °C (rozdział 16).
2023	MAN Truck & Bus SE, komunikat serwisowy 8339SM [14]	Wskazany chromian wapnia; do prac montażowych wyłącznie pasty bezwapniowe (rozdział 16).
2025	Frenzelit, TechInfo 28 [15]	Udziały tlenku wapnia we własnych materiałach izolacyjnych; udział własnych wyrobów w powstawaniu Cr(VI) w wymienionych warunkach (rozdział 16).
2025	[redacted], [redacted]; [redacted], [redacted] [22, 23]	Powstawanie Cr(VI) na gorących elementach układu wydechowego; potwierdzone zanieczyszczenia w komorze silnika (rozdział 20).
2025	Passeron i in., Francja [5]	Kolorymetryczne testy szybkie pomijają Cr(VI) wykazany analizą laboratoryjną (rozdział 19).
2026	Niemiecka TRGS 561, wersja z 4 maja 2026 [19]	Tlenki metali alkalicznych i ziem alkalicznych z materiałów izolacyjnych lub past montażowych jako czynnik wpływający; środki ochronne, gdy obciążenia chromem(VI) nie da się wykluczyć (rozdział 6).
2026	Niemiecka branżowa instytucja ubezpieczenia wypadkowego BG ETEM [2]	Powstawanie rakotwórczych chromianów przy temperaturach stali od około 350 do 800 °C wskutek materiałów izolacyjnych lub past montażowych zawierających metale alkaliczne i ziem alkalicznych (rozdział 11).

Kto dziś łączy gorące elementy ze stali stopowej z chromem z zasadowymi materiałami izolacyjnymi, serwisuje je lub unieszkodliwia, opiera się nie na otwartym pytaniu badawczym, lecz na drodze reakcji opisywanej od dziesięcioleci i wielokrotnie potwierdzonej.

2. Zagadnienie dotarło do Europy

Dokumenty producentów i użytkowników z zestawienia pochodzą w przeważającej części z Europy: od producentów niemieckich (MAN, Frenzelit, [redacted]), od austriackiego producenta silników ([redacted]), od brytyjskiego producenta pojazdów ([redacted]), z europejskiej instrukcji Rockwool, z niemieckojęzycznego okólnika Caterpillar Energy Solutions i Zeppelin oraz z francuskiego tłumaczenia biuletynu Caterpillar. [12-16, 22, 23, 25]

Dochodzą do tego organy, przepisy i badania w Europie: niemiecka branżowa instytucja ubezpieczenia wypadkowego BG ETEM, niemiecka TRGS 561, niemiecki Federalny Urząd Środowiska (UBA), europejski dokument referencyjny BAT dotyczący spalania odpadów, brytyjski przypadek praktyczny ze spalarni oraz francuskie badanie terenowe przy serwisowaniu silników wysokoprężnych i okrętowych. Europejski związek producentów wełen wysokotemperaturowych ECFIA zlecił badania nad powstawaniem Cr(VI) na wełnach izolacyjnych (rozdział 14). [2, 5, 19, 30, 34, 37, 44]

Zagadnienie nie jest zatem ani zagraniczne, ani teoretyczne. Występuje w komunikatach serwisowych, instrukcjach technicznych, informacjach o wyrobach i przepisach obowiązujących w europejskich zakładach, warsztatach i instalacjach. Czy jest tam rozpoznawane jako odrębny temat, to inna kwestia.

3. Nieporozumienie wokół chromu(VI): pojęcie zbiorcze a pojedynczy związek

Także azbest nie był po prostu azbestem

Także azbest nie był po prostu azbestem. W mowie potocznej rozróżniano co najwyżej według barwy, na azbest biały, brązowy i niebieski. Za tym kryją się różne minerały: chryzotyl, amosyt i krokidolit, a ponadto tremolit, aktynolit i antofyllit. Europejska dyrektywa azbestowa 2009/148/WE wymienia te sześć minerałów włóknistych pojedynczo. [62] Rozróżniano jednak tylko tam, gdzie było to potrzebne: w nauce, w technice i później w medycynie, gdy trzeba było odróżnić postać włókna, trwałość i obraz chorobowy. Na budowie i w języku powszechnym pozostało jedno słowo. Miało to niewielkie następstwa, ponieważ każdy z tych minerałów był włóknem, a to włókno stanowiło zagrożenie.

Z „chromem(VI)" jest podobnie, tyle że tutaj brakuje nawet rozróżnienia potocznego. Pojęcie obejmuje zarówno związki wytwarzane przemysłowo, jak kwas chromowy, dichromiany oraz farby i podkłady zawierające chromiany, jak i chromian wapnia oraz chromian sodu powstające w czasie eksploatacji. Kto słyszy „chrom(VI)", myśli o substancjach, których sam nie stosuje, i wnioskuje z tego, że sprawa go nie dotyczy. Chromian wapnia i chromian sodu jako produkty reakcji we własnym zakładzie w tym obrazie nie występują. To, że chromian wapnia należy w badaniach na zwierzętach do najsilniej działających chromianów, również znika za pojęciem zbiorczym (rozdziały 24 i 25).

Przedrostek nazywa partnera reakcji

W niemal każdym stwierdzeniu w fazie stałej za określeniem „chrom(VI)" kryje się sól, chromian lub dichromian, a przedrostek tej soli nazywa jej partnera reakcji: chromian ołowiu, chromian cynku, chromian strontu, chromian sodu, chromian wapnia. Przedrostek nie jest formalnością. Jest drugą połową substancji i mówi, skąd ona pochodzi. Tritlenek chromu i kwas chromowy nie są solami i takiego partnera nie mają. Nie są przez to mniej rakotwórcze, należą jednak do galwanotechniki i obróbki powierzchniowej, gdzie zastosowanie jest zamierzone i zadeklarowane.

Partnerzy reakcji nie rzucają się w oczy

Partnerzy występujący w zastosowaniach celowych sami są znani jako niebezpieczni: ołów, cynk, stront. Partnerzy, którzy in situ prowadzą do chromianu, nie są. Wapń jako pierwiastek jest budulcem kości i składnikiem mleka, sód to sól kuchenna, oba są dostępne w drogerii. Partnerem reakcji w materiale izolacyjnym nie jest jednak pierwiastek, lecz tlenek. Chrom(III) przez dziesięciolecia był uznawany za niezbędny pierwiastek śladowy w pożywieniu; Europejski Urząd do spraw Bezpieczeństwa Żywności stwierdził w 2014 roku brak dowodu na jego niezbędność i nie ustalił wartości referencyjnych, podczas gdy w Stanach Zjednoczonych nadal obowiązuje wartość spożycia, a chrom sprzedawany jest jako suplement diety. Żadna z tych trzech substancji nie daje powodu, aby badać pod jej kątem wyrób. [76]

Niepozorny nie znaczy przy tym nieszkodliwy. Tlenek wapnia jest klasyfikowany jako działający drażniąco na skórę, powodujący poważne uszkodzenie oczu i działający drażniąco na drogi oddechowe (H315, H318, H335), a dyrektywa (UE) 2017/164 podaje wartość orientacyjną 1 mg/m³ dla frakcji respirabilnej. Tlenek sodu tworzy z wodą ług sodowy i działa odpowiednio żrąco. Oba nie są jednak rakotwórcze ani klasyfikowane jako CMR, a w materiale izolacyjnym występują związane w matrycy krzemianowej. Niepozorne są więc nie pod każdym względem, lecz dokładnie pod tym jednym, o który tu chodzi: kto szuka ryzyka nowotworowego, nie ma powodu, aby na nie patrzeć. [79]

Szufladka „powłoka"

Ponieważ chrom(VI) kojarzy się z farbami i podkładami, stwierdzenie chromu(VI) wiąże się z powłoką, a gdy powłoki nie ma, ze stopem. Obie odpowiedzi przenoszą źródło w obszar już uregulowany. Tymczasem właśnie znane pigmenty noszą swojego partnera w nazwie i nikogo to nie dziwi. Krokiem, którego się nie robi, jest pytanie, co obowiązuje, gdy partner ten nazywa się wapń albo sód i nikt go tam celowo nie umieścił.

Partner reakcji figuruje w karcie charakterystyki i mimo to jest nieczytelny

Karta charakterystyki wyrobu izolacyjnego do wysokich temperatur firmy Morgan Advanced Materials, Ceraform 130, pierwsze wydanie 1 września 1990, wersja z 23 grudnia 2020, wymienia w sekcji 3 tlenek chromu(III) w ilości do 3 procent oraz jako główny składnik „Refractories, Fibers, Aluminosilicate" o numerze CAS 142844-00-6 w ilości od 45 do 80 procent. Zakres stosowania podano do 1400 °C. Jakie tlenki kryją się za tym numerem CAS, karta nie mówi. Dossier rejestracyjne ECHA dla tego samego numeru opisuje substancję jako amorficzne włókno szklane z dwutlenku krzemu i tlenku glinu „and a range of oxides such as zirconia, ferric oxide, titanium oxide, magnesiumoxide, calcium oxide, other alkaline earth oxides including sodium oxide, potassium oxide, barium oxides". Oba reagenty są zatem zadeklarowane w jednym wyrobie. Sekcja 10 tej samej karty określa materiał jako stabilny, w rubryce materiałów niezgodnych podaje „None", a jako niebezpieczne produkty rozkładu wymienia jedynie tlenki węgla i śladowe ilości amoniaku pochodzące ze skrobi. [77, 78]

Dochodzi do tego, że chromian wapnia w zastosowaniach celowych odgrywa niewielką rolę i dlatego rzadko bywa nazywany. Prawnie jest jednak objęty regulacją: lista autoryzacji REACH nie wymienia go z nazwy, jednak propozycja ograniczenia ECHA obejmuje sole kwasu chromowego, a więc także chromian wapnia. Ograniczenie dotyka zatem substancji, której prawie nikt nie bierze pod uwagę, ponieważ nie występuje ona w składzie chemicznym dostarczonego wyrobu. Powstaje ona jednak termochemicznie we własnym zakładzie, na instalacji, a nawet wskutek zastosowania własnego wyrobu. [59, 64]

Analityka: zawartość chromu(VI) zamiast związku

Jeżeli chromian już powstał, a określa się go wyłącznie jako „chrom(VI)", utrudnia to analizę przyczyn. Zwykła analityka laboratoryjna oznacza zawartość chromu(VI), a nie związek. Również metody analizy pierwiastkowej, na przykład z plazmą sprzężoną indukcyjnie, oznaczają pierwiastki, a w połączeniu z chromatografią jonową zawartość chromu(VI). Samego związku nie ujmują, ponieważ próbka zostaje w tym celu roztworzona.

To, jaka faza chromianowa występuje, wyjaśnia dopiero analiza fazowa, taka jak dyfrakcja rentgenowska (XRD), którą Sayano i in. zidentyfikowali $CaCrO_4$ i Na_2CrO_4. Nie należy ona do analityki rutynowej i obejmuje tylko mały wycinek próbki oraz wyłącznie fazy krystaliczne powyżej granicy wykrywalności. Wypowiedzi o całej powierzchni podzespołu lub izolacji nie dostarcza. [11]

Dla ochrony pracy nie wynika z tego niepewność, lecz jasny wymóg: jeżeli rakotwórczego związku chromu(VI) nie da się rzetelnie wykluczyć, należy przyjąć jego obecność. Niemiecka TRGS 561 wymaga środków ochronnych według punktów 4.1 i 4.2 wyraźnie już wtedy, gdy obciążenia chromem(VI) nie da się wykluczyć. [19]

W wielu zakładach najpierw się demontuje, a dopiero potem bada, często wyłącznie zawodnymi testami szybkimi (rozdział 19). Ochrona pracy wymaga odwrotnej kolejności: sytuację należy ocenić przed rozpoczęciem prac w ramach oceny ryzyka. Niemiecka TRGS 561 wymaga środków ochronnych już wtedy, gdy obciążenia chromem(VI) nie da się wykluczyć; wynik ujemny testu nie uchyla tego podejrzenia, tym bardziej że chromiany mogą powstawać także we wnętrzu elementów izolacyjnych. [11, 19, 36]

Klasyfikacja: grupa i pojedynczy związek

Dla ochrony pracy i środowiska dokładny związek nie jest rozstrzygający. Zharmonizowana klasyfikacja europejska ujmuje związki chromu(VI) jako grupę rakotwórczą kategorii 1B, z wyjątkiem chromianu baru i związków wymienionych odrębnie; chromian wapnia jest sam odrębnie sklasyfikowany jako rakotwórczy kategorii 1B. Kryteria oceny według niemieckiej TRGS 910 odnoszą się do zawartości pierwiastka chromu, a nie do związku. Tutaj znów można mówić ogólnie o chromie(VI), tak jak przy azbeście. [63, 64, 71]

Jako drogi wchłaniania Instytut Ochrony Pracy Niemieckiego Ustawowego Ubezpieczenia Wypadkowego (IFA) podaje dla związków chromu(VI) „inhalacyjną, przez skórę". Dla kancerogenów bezprogowych nie istnieje dawka bez ryzyka; chromian nie jest ani trochę rakotwórczy, ani trochę wchłanialny przez skórę. [71]

Różnice występują w pozostałych klasyfikacjach. Chromian sodu jest dodatkowo sklasyfikowany jako mutagenny dla komórek rozrodczych i działający szkodliwie na rozrodczość kategorii 1B, a ponadto między innymi jako toksyczny ostro, żrący i uczulający. Znajduje się na liście kandydackiej substancji wzbudzających szczególnie duże obawy (SVHC) oraz w załączniku XIV rozporządzenia REACH; jego stosowanie wymaga zezwolenia. Chromianu wapnia nie ma na żadnej z tych list, chociaż sama klasyfikacja jako rakotwórczy kategorii 1B wystarczyłaby do uznania go za SVHC (artykuł 57 litera a REACH). [64-67]

Planowane ograniczenie przenosi substancje chromu(VI) z systemu zezwoleń do załącznika XVII rozporządzenia REACH, a więc do tego samego załącznika, który w pozycji 6 wymienia włókna azbestowe. Zgodnie z dostępnymi podsumowaniami propozycja obejmuje sole kwasu chromowego i dichromowego, a tym samym także chromian wapnia; wyłączone są trzy pozycje dotyczące chromianu ołowiu. [59, 66, 68]

Chromian sodu w materiałach izolacyjnych: kwestia stosowania

W przypadku materiałów izolacyjnych zawierających sód, takich jak wełna mineralna, powstawania chromianu sodu nie można wykluczyć; Sayano i in. zidentyfikowali Na_2CrO_4 na granicy faz między metalem a materiałem izolacyjnym zawierającym sód. Pył takiej izolacji jest mieszaniną; powstały chromian występuje luźno jako odrębna substancja. Ani jedno, ani drugie nie jest wyrobem w rozumieniu artykułu 3 punkt 3 rozporządzenia REACH, ponieważ nie ma określonego kształtu. Chromian sodu już dziś znajduje się jako substancja wzbudzająca szczególnie duże obawy w załączniku XIV rozporządzenia REACH; jego stosowanie wymaga zezwolenia. Jeżeli taka izolacja zostaje zdemontowana, magazynowana i ponownie użyta, nie jest ona odpadem. Czy nie jest to już dziś stosowanie wymagające zezwolenia? Dla ochrony pracy pytanie to nie powstaje: obowiązuje tu wymóg niemieckiej TRGS 561, która nakazuje środki ochronne już wtedy, gdy narażenia na chrom(VI) nie można wykluczyć. [11, 19, 60, 66]

Chromian sodu w popiołach: klasyfikacja odpadu

Także w popiołach zawierających chromiany nie można wykluczyć chromianu sodu; kwestia stosowania tam nie powstaje. To, czy odpad jest niebezpieczny, wynika z załącznika III europejskiej dyrektywy ramowej o odpadach 2008/98/WE, a więc z klasyfikacji CLP zawartych substancji, a nie z ich właściwości SVHC. Oba chromiany prowadzą od 0,1 % przez kryterium HP7 (rakotwórcze) do klasyfikacji jako odpad niebezpieczny. Chromian sodu spełnia dodatkowo HP11 (mutagenny dla komórek rozrodczych, od 0,1 %) oraz HP10 (działający szkodliwie na rozrodczość, od 0,3 %), nie obniżając przy tym progu rozstrzygającego. [69]

Mierzy się zawartość Cr(VI), próg odnosi się jednak do związku. Chrom stanowi w chromianie wapnia około 33 %, w chromianie sodu około 32 % masy; 0,1 % chromianu odpowiada zatem około 0,03 % Cr(VI). Pytanie, który chromian występuje, również tutaj jest praktycznie bez znaczenia. Ma to znaczenie przede wszystkim dla popiołu rusztowego, dla którego europejski katalog odpadów przewiduje pozycję niebezpieczną i nieniebezpieczną (19 01 11* i 19 01 12). Czy ocena w konkretnym przypadku ujmuje zawartość Cr(VI) i czy przelicza ją na związek? [70]

Ochrona macierzyństwa

Konsekwencje sięgają aż do ochrony macierzyństwa. Zgodnie z § 11 ustęp 1 niemieckiej ustawy o ochronie macierzyństwa (MuSchG) nieodpowiedzialne zagrożenie dla kobiet w ciąży występuje między innymi w przypadku substancji sklasyfikowanych jako rakotwórcze, mutagenne dla komórek rozrodczych lub działające szkodliwie na rozrodczość kategorii 1A albo 1B, albo jako toksyczne ostro kategorii 1 do 3. Chromian wapnia spełnia to jako rakotwórczy kategorii 1B, chromian sodu dodatkowo jako mutagenny dla komórek rozrodczych, działający szkodliwie na rozrodczość i toksyczny ostro. Wyjątek przy zachowaniu wartości dopuszczalnej na stanowisku pracy nie ma zastosowania, ponieważ dla związków chromu(VI) takiej wartości granicznej nie ma, lecz obowiązuje miara oceny oparta na ryzyku zgodnie z niemiecką TRGS 910. [63, 71, 73]

Jeżeli obecności jednego z tych chromianów nie można wykluczyć, kobiety w ciąży nie mogą wykonywać w tych obszarach czynności takich jak konserwacja, demontaż, remont, czyszczenie czy obsługa popiołów. W odniesieniu do kobiet karmiących IFA zaleca profilaktycznie również niedopuszczanie do narażenia na substancje rakotwórcze kategorii 1A i 1B. Zgodnie z § 10 MuSchG zagrożenie należy ocenić dla każdej czynności, na którą kobieta jest lub może być narażona. [72, 73]

4. Obszary zastosowań i oczekiwane chromiany

Poniższe zestawienie przypisuje typowym obszarom zastosowań stosowane w nich materiały izolacyjne oraz oczekiwane chromiany. Rozstrzygające jest zawsze połączenie gorącego elementu ze stali stopowej z chromem, składnika zasadowego, tlenu i temperatury. Szkło E, krzemian wapnia i wełny AES, takie jak Superwool, zawierają przede wszystkim tlenek wapnia, wełna mineralna zawiera tlenek wapnia i tlenek sodu. Sayano i in. zidentyfikowali na materiale izolacyjnym zawierającym wapń $CaCrO_4$, a na materiale zawierającym sód Na_2CrO_4. [11]

Obszar zastosowania	Izolacja lub miejsce (składnik zasadowy)	Oczekiwane chromiany	Kwestia stosowania i odpadu
Silniki gazowe i wysokoprężne, silniki lokomotyw i statków	Na silniku i wokół niego najczęściej szkło E oraz igłowane maty z włókna szklanego (CaO), w obszarze wysokotemperaturowym maty z krzemianu wapnia i Superwool (CaO); dalsze przewody spalin z wełną mineralną (CaO/Na_2O) w postaci rolowej; poduszki i materace izolacyjne z tkaniny szklanej (CaO) i wełny mineralnej (CaO/Na_2O)	Na silniku i wokół niego przede wszystkim chromian wapnia; na przewodach dolotowych i wylotowych chromian wapnia i (lub) chromian sodu	Przy pracach konserwacyjnych już dziś kwestia stosowania chromianu sodu w rozumieniu REACH, jeżeli zdemontowane wyroby z wełny mineralnej są ponownie używane; wraz z planowanym ograniczeniem ECHA w jego obecnej formie niezależnie od konkretnego chromianu

Obszar zastosowania	Izolacja lub miejsce (składnik zasadowy)	Oczekiwane chromiany	Kwestia stosowania i odpadu
Turbiny gazowe i parowe	W bardzo gorących obszarach wyroby z krzemianu wapnia o wysokiej zawartości wapnia; dalsze materace izolacyjne często z wyrobów ze szkła E i wełny mineralnej	Chromian wapnia i (lub) chromian sodu	jak przy silnikach
Instalacje biogazowe, moduły kogeneracyjne i elektrociepłownie	jak przy silnikach i turbinach	jak przy silnikach i turbinach	jak przy silnikach
Przetwórstwo spożywcze, szklarnie i plantacje z modułem kogeneracyjnym	jak przy modułach kogeneracyjnych	jak przy modułach kogeneracyjnych	jak przy silnikach
Centra danych, agregaty awaryjne, rozproszone zasilanie budynków publicznych i szpitali	jak przy modułach kogeneracyjnych, elektrociepłowniach i turbinach	jak przy modułach kogeneracyjnych, elektrociepłowniach i turbinach	jak przy silnikach
Pojazdy, maszyny budowlane, oczyszczanie spalin	Osłony termiczne, na przykład na turbosprężarce, z filców i mat zawierających przede wszystkim tlenek wapnia, częściowo konstrukcje z krzemianu wapnia; izolacja zewnętrzna filtrów DPF i układów SCR; zapinane, otwarte na tlen podwójne ścianki gorących elementów z izolacją wewnętrzną (szkło E, krzemian wapnia)	przede wszystkim chromian wapnia	jak przy silnikach
Spalarnie odpadów	Piec przy remontach, obszar drzwi, obszar podłogi przy wejściach do pieca i otoczenie pieców wskutek zawirowań (pozostałości, brak izolacji)	Poszczególne chromiany nie są tu rozstrzygające	Odpad i czyszczenie; kwestia stosowania powstaje najwyżej przy dalszym wykorzystaniu popiołów jako składnika innych wyrobów, o ile nie są unieszkodliwiane

Szerzej ujmowana ocena ryzyka

W instalacjach biogazowych z przyłączonym gospodarstwem rolnym ocenę ryzyka należy ująć szerzej: uwzględnić trzeba przeniesienie do obszarów zakładu i do środków spożywczych oraz obciążenie środowiska.

W przetwórstwie spożywczym, w szklarniach i na plantacjach wysoka wilgotność powietrza wynikająca z nawadniania lub zaparzania może sprzyjać powstawaniu chromianów i transportowi w fazie gazowej na gorących elementach. Niemiecka kasa branżowa BG ETEM wskazuje wilgotność powietrza, a od około 550 °C parę wodną, jako czynniki wpływające; Tatar pracuje z silnie nawilżonym powietrzem (rozdział 14). [2, 35]

Centra danych są z powodu dużego zapotrzebowania na energię coraz częściej wyposażane we własne zasilanie z silników gazowych lub turbin gazowych. Producenci silników uzasadniają rosnące zapotrzebowanie na szybko dostępne zasilanie własne ograniczoną przepustowością sieci. Instalacje te są izolowane tak jak układy kogeneracyjne. [74]

Agregaty prądotwórcze awaryjne oraz rozproszone zasilanie energetyczne techniką kogeneracyjną w budynkach publicznych i szpitalach odpowiadają tej samej konstelacji. W szpitalach przeniesienie dotyczy obszarów z grupami wrażliwymi.

Szczególna sytuacja w Niderlandach: instalacje grzewcze są tam często wyposażane w izolacje tekstylne ze szkła E lub wełny mineralnej. Rozstrzygające są tam gorące elementy, takie jak komora spalania i droga spalin, na których osiągane są temperatury konieczne do powstawania chromianów.

5. Dlaczego zagadnienie nie jest rozpoznawane

Dla braku rozpoznania można na podstawie przeanalizowanych dokumentów wskazać kilka przyczyn. Każda z nich ma sama w sobie zrozumiałe wyjaśnienie; razem prowadzą do tego, że drogi powstawania nie szuka się tam, gdzie jest ona najbardziej oczywista.

Pojęcie zbiorcze „chrom(VI)"

Mówi się ogólnie o „chromie(VI)". Pojęcie to jest powiązane ze związkami wytwarzanymi przemysłowo; chromian wapnia i chromian sodu powstające we własnym zakładzie w tym obrazie nie występują (rozdział 3).

Dostrzeganie wyłącznie postaci wytwarzanej przemysłowo

Chromiany wytwarzane przemysłowo podlegają zezwoleniom, nadzorowi i oznakowaniu. Chromiany powstające in situ nie mają producenta, oznakowania ani karty charakterystyki, która opisywałaby stan po użytkowaniu. Informacja bezpieczeństwa materiału izolacyjnego opisuje stan dostawy; niesklasyfikowany materiał izolacyjny może po użytkowaniu być obciążony nowo powstałymi substancjami niebezpiecznymi (rozdziały 16 i 25).

Cel badania: trwałość materiału

Badania zgodności materiałów izolacyjnych z chromem oceniają trwałość włókna. Włókno zewnętrznie trwałe może jednak nieść niewielką ilość produktu reakcji o wysokim stopniu zagrożenia. Jeżeli Cr(VI) nie jest oznaczany, badanie nie odpowiada na pytanie o substancje niebezpieczne (rozdział 12).

Droga powstawania jako „niemożliwa do odtworzenia"

Poszczególne dokumenty producentów wyjaśniają powstawanie jako „nie w pełni" lub „ogólnie jeszcze niemożliwe do odtworzenia" i wskazują na źródła zewnętrzne, takie jak części zamienne, materiały konserwacyjne czy warunki eksploatacji. Narażenie wydaje się przez to przypadkiem jednostkowym, mimo że droga powstawania jest opublikowana (rozdział 16).

Filozofia testów szybkich

Środki ochronne wiąże się z widocznymi żółtymi osadami i pozytywnymi testami szybkimi. Jeżeli barwy brakuje albo test jest negatywny, wynik uznaje się za niebudzący zastrzeżeń. Francuskie badanie polowe pokazuje, że kolorymetryczne testy szybkie pomijają Cr(VI) wykazany analitycznie w laboratorium (rozdział 19).

„Neutralizacja" i WD-40

Zalecenie „zneutralizowania" chromu(VI) oraz stosowanie WD-40 tworzą wrażenie, że problem da się rozwiązać na miejscu. „Neutralizacja" jest redukcją do chromu(III), która niemal całkowicie udaje się tylko w korzystnych warunkach; w przypadku WD-40 działanie redukujące zostało doświadczalnie obalone (rozdział 26).

„Bezazbestowy" jako cecha nieszkodliwości

Zastąpienie azbestu usunęło włókno azbestowe, niekoniecznie jednak reaktywny układ materiałowy złożony z gorącego elementu ze stali stopowej z chromem i zasadowej izolacji. „Bezazbestowy" nie mówi nic o tym, czy materiał izolacyjny na gorących elementach ze stali stopowej z chromem przyczynia się do powstawania chromianów (rozdział 15).

Ocena środowiskowa zamiast oceny czynności w przypadku pozostałości ze spalania

W przypadku popiołów na pierwszym planie stoi ocena środowiskowa poprzez wymywalność, na przykład w europejskim dokumencie referencyjnym BAT. Nie odpowiada ona na pytanie o narażenie przy remoncie, otwieraniu kotła, czyszczeniu i obsłudze popiołów. Obserwacje polowe w europejskich spalarniach odpadów pokazują, że ochrona przed obciążeniem chromianami jest wdrażana najwyżej częściowo (rozdział 22).

Czy wobec takiego stanu źródeł drogi powstawania nie trzeba było dostrzec, to pytanie, które stawia niniejsza analiza.

6. Dlaczego staje się to zagadnieniem

Niemcy: niemiecka TRGS 561

Od 4 maja 2026 roku obowiązuje niemiecka TRGS 561 w nowym brzmieniu. Punkt 3.3.4 opisuje zagadnienie, punkt 5.9.3 wskazuje tlenki metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych pochodzące z materiałów izolacyjnych lub past montażowych jako czynnik wpływający. Środki ochronne według punktów 4.1 i 4.2, w tym środki ochrony indywidualnej, praca o niskim zapyleniu oraz sprawdzenie możliwości substytucji, obowiązują już wtedy, gdy narażenia na chrom(VI) nie można wykluczyć. Dla pracodawców w Niemczech kwestia ta jest tym samym częścią oceny ryzyka, a nie dopiero następstwem pozytywnego wyniku badania (rozdział 19). [19]

UE: drogi narażenia, ograniczenie i pojęcie stosowania

Europejska dyrektywa 2004/37/WE wymaga oceny wszystkich możliwych narażeń, w tym wchłaniania przez skórę (rozdział 24). Europejska Agencja Chemikaliów ECHA zaproponowała w kwietniu 2025 roku ograniczenie substancji chromu(VI), zgodnie z którym dopuszczalne mają pozostać już tylko określone zastosowania i to na surowych warunkach. [18, 59]

Rozstrzygające jest szerokie pojęcie stosowania z europejskiego rozporządzenia REACH, które obejmuje między innymi magazynowanie, przechowywanie w gotowości i obróbkę. Jeżeli podzespół zanieczyszczony chromianami zostaje zdemontowany do konserwacji, magazynowany i ponownie zabudowany albo jeżeli zanieczyszczona izolacja jest magazynowana lub ponownie używana, może to stanowić stosowanie. Jeżeli nie mieści się ono w zastosowaniach dopuszczalnych w przyszłości, byłoby zabronione. Dla dzisiejszych systemów izolacyjnych na gorących elementach ze stali stopowej z chromem może to oznaczać faktyczny zakaz. Rozstrzygający jest ostateczny tekst prawny (rozdział 25). [59, 60]

Australia jako prekursor

Od 1 grudnia 2026 roku australijski urząd Safe Work Australia nie wydaje już dla związków chromu(VI) wartości dopuszczalnej na stanowisku pracy. Jej miejsce zajmuje obowiązek wyeliminowania narażenia albo zminimalizowania go w stopniu tak dużym, jak jest to rozsądnie wykonalne (rozdział 25). [58]

Pojazdy i pozostałości ze spalania

W przypadku pojazdów europejskie prawo sprzedaży konsumenckiej oraz rozporządzenie o pojazdach 2018/858 otwierają własne drogi badania, jeżeli pojazd jest dowodnie zanieczyszczony Cr(VI) (rozdział 20). W przypadku pozostałości ze spalania ochrona pracy przy remoncie i czyszczeniu obowiązuje niezależnie od oceny środowiskowej popiołu (rozdziały 21 i 22). [46, 47]

B. Podstawy

7. Patent z lat 1938/1939: chromian wapnia jako świadomie wytwarzany produkt reakcji

Udy opracował metodę wytwarzania niskowęglowego żelazochromu. Punktem wyjścia był żelazochrom zawierający węgiel. Prażono go w postaci drobno rozdrobnionej w powietrzu, poddając go przy tym działaniu wapna. Patent wyraźnie opisuje, że utlenianie chromu do chromianu zachodzi w obecności wapna:

> **"With lime alone serving as the base the oxidation of chromium to chromate requires several hours of roasting ..."**

Opis patentowy precyzuje dalej prowadzenie temperatury:

> **"Roasting at temperatures well under 1000° C. with no soda ash or less than one per cent of soda in the roasting charge converts the chromium mostly to calcium chromate ..."**

Opisuje tym samym bezpośrednio powstawanie chromianu wapnia ze źródła chromu, wapna i utleniającej atmosfery prażenia. Jednocześnie stwierdza się, że rozkład produktów zmienia się wraz z temperaturą i materiałami wsadowymi: powyżej 1000 °C chromian może ponownie rozpadać się do chromitu. Metoda nie jest zatem nieokreślonym utlenianiem, lecz celowo prowadzoną chemią reakcji.

Także zastrzeżenia patentowe nie pozostawiają wątpliwości co do wskazanych związków. Zastrzeżenia 22 i 25 wymieniają mieszaninę chromitu wapnia i chromianu wapnia; zastrzeżenia 23 i 26 wymieniają dodatkowo chromian sodu. Chromiany są tym samym nie tylko wspomniane w opisie, lecz stanowią element zastrzeganej metody technicznej.

8. Sód: przyspieszacz, substancja sterująca i czynnik tworzący chromiany

Patent wyraźnie wymienia sodę, czyli węglan sodu (Na_2CO_3), jako czynnik wpływający. Soda przyspiesza utlenianie do chromianu i nim steruje. Zgodnie z opisem patentowym przy wystarczającym dodatku sody przemianę w chromian można istotnie przyspieszyć przy temperaturze 1000 °C lub nieco poniżej. Przy dodatku 5 do 10 procent masowych sody w odniesieniu do żelazochromu Udy opisuje w temperaturze 1000 °C przemianę około połowy chromu w chromian; pozostała część występuje w stanie chromitu lub Cr_2O_3.

Sód jest tym samym składnikiem skutecznym pod względem chemii procesu, który może sprzyjać powstawaniu chromianów i nim sterować. Dane dotyczące chromianu wapnia bez sody znajdują się w rozdziale 7; chromian sodu jest dodatkowo ujęty w zastrzeżeniach patentowych. [1]

9. Chemiczny rdzeń drogi powstawania

Opisany w patencie proces prażenia opiera się na czterech czynnikach:

1. źródle chromu,

2. zasadowym związku wapnia i (lub) sodu,

3. atmosferze utleniającej, w szczególności tlenie, oraz

4. wystarczającej temperaturze i czasie reakcji.

W uproszczeniu centralny proces częściowy tworzący chromian wapnia można przedstawić następująco:

$$2\ Cr_2O_3 + 4\ CaO + 3\ O_2 \rightarrow 4\ CaCrO_4$$

Dla chromianu sodu odpowiadającą drogę utleniania przy użyciu węglanu sodu można sformułować schematycznie:

$$2\ Cr_2O_3 + 4\ Na_2CO_3 + 3\ O_2 \rightarrow 4\ Na_2CrO_4 + 4\ CO_2$$

Równania te są bilansami substancji drogi powstawania chromianów, a nie twierdzeniem, że każda rzeczywista powierzchnia instalacji odpowiada wyidealizowanemu układowi czystemu. Pokazują jednak znany od dawna związek chemiczny: źródło chromu zawierające Cr(III), zasada i tlen tworzą pod obciążeniem termicznym ścieżkę chromianową Cr(VI).

Zawartość wapnia wykazana jako CaO w szkle lub krzemianie nie oznacza automatycznie, że występuje wolny tlenek wapnia. Dla oceny odniesionej do zastosowania rozstrzygająca jest dostępność reakcyjna. Także krzemiany wapnia mogą dostarczać wapń do powstawania chromianów; Sayano opisuje odpowiednie reakcje. [11]

10. Bezpośredni dowód doświadczalny: od mieszaniny modelowej do granicy faz metal–materiał izolacyjny

Historyczny opis patentowy przedstawia drogę reakcji. Cztery badania pierwotne potwierdzają ją doświadczalnie na różnych poziomach i zamykają łańcuch dowodowy od doświadczenia modelowego do granicy faz zbliżonej do rzeczywistości.

Badanie	Badana konstelacja	Centralny wynik	Znaczenie
Paoletti (2002)	Cr_2O_3 z CaO w powietrzu syntetycznym i w atmosferze obojętnej; termowaga (TG-DSC) i XRD.	Szybki przyrost masy między 500 a 850 °C; XRD wykazuje po 850 °C $CaCrO_4$. W atmosferze obojętnej tylko trójwartościowy $Ca(CrO_2)_2$. [50]	Wczesny bezpośredni dowód fazowy $CaCrO_4$ z Cr_2O_3 i CaO; wykazany tlen jako warunek konieczny. Praca powstała w związku ze spalaniem odpadów komunalnych; popioły rusztowe i instalacja pilotażowa zobacz „Paoletti 2002" przy popiołach ze spalania.
Verbinnen i in. (2013)	Cr_2O_3 z CaO, NaOH lub KOH w obróbce termicznej.	Z NaOH po 60 minutach wymyto jako Cr(VI) 83 % w temperaturze 500 °C i 89 % w temperaturze 700 °C. Także CaO otwiera drogę powstawania chromianów.	Dokumentuje termiczno-utleniającą drogę powstawania ze związkami wapnia i sodu oraz rolę tlenu.
Mao i in. (2015)	Szlam zawierający chrom z CaO, 200–1200 °C.	Między 500 a 900 °C powstaje wymywalny $CaCrO_4$; w temperaturze 900 °C po godzinie zaobserwowano maksymalne utlenianie Cr(III).	Dokumentuje bezpośrednią rolę CaO oraz wyraźną zależność od temperatury.

Badanie	Badana konstelacja	Centralny wynik	Znaczenie
Sayano i in. (2015)	Bezpośredni kontakt stali zawierających Cr z materiałami izolacyjnymi typu Ca-Si-O oraz zawierającymi Na; do 5000 h przy 773/873 K.	Żółtawe produkty reakcji zidentyfikowano metodą XRD jako $CaCrO_4$ lub Na_2CrO_4. Ilość Cr(VI) zależy od metalu, temperatury i czasu.	Bezpośredni dowód doświadczalny na granicy faz między metalem zawierającym chrom a materiałem termoizolacyjnym.

Verbinnen i in.: rola zasadowych związków wapnia i sodu

Verbinnen, Billen, Van Coninckxloo i Vandecasteele badali zależność temperaturową utleniania Cr(III) w mieszaninach syntetycznych Cr_2O_3 oraz związków metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych. Badanie wyraźnie rozdziela często zacierany punkt: Cr_2O_3 nie jest w istotnym zakresie temperatur utleniany do Cr(VI) przez sam tlen z powietrza. Drogę powstawania chromianów otwiera zasadowy składnik wapniowy, sodowy lub potasowy.

Doświadczenia wykazały maksymalne wymywanie Cr(VI) w zakresie od 600 do 800 °C. W atmosferze obojętnej wymywanie Cr(VI) ze szlamu przemysłowego spadło po 30 minutach w temperaturze 700 °C z 24,2 mg/kg do 0,42 mg/kg. Rola tlenu jest tym samym nie tylko postulowana termodynamicznie, lecz udowodniona doświadczalnie.

Dane liczbowe należy czytać jako wyniki wymywania przy danej temperaturze i czasie przetrzymania; nie są one ogólnymi wartościami przemiany dla izolacji przemysłowych. [9]

Mao i in.: CaO tworzy $CaCrO_4$ w oknie temperatur od 500 do 900 °C

Mao, Gao, Deng i dalsi autorzy badali szlam zawierający chrom w obecności CaO w zakresie od 200 do 1200 °C. Wyróżniają dwa istotne obszary reakcji:

- Między 200 a 400 °C w mieszaninach wodorotlenku chromu i CaO powstawał tlenek przejściowy zawierający Cr(VI) (Cr_2O_3+x).
- Między 500 a 900 °C Cr(III) reagował bezpośrednio z CaO, tworząc wymywalny $CaCrO_4$. W temperaturze 900 °C maksymalne utlenianie zaobserwowano po godzinie; wydłużenie czasu przetrzymania nie zmniejszyło w tym zakresie istotnie ilości chromianu wapnia.

Badanie potwierdza tym samym, że tlenek wapnia nie jest tylko sprzyjającym składnikiem tła, lecz bezpośrednim partnerem reakcji przy powstawaniu chromianu wapnia.

Sayano i in.: bezpośredni dowód na styku gorącego elementu i materiału izolacyjnego

Praca japońskich autorów Sayano, Kanno, Inagakiego, Takahashiego i Yoshidy ma szczególne znaczenie dla oceny podzespołów przemysłowych izolowanych wysokotemperaturowo. Badano nie szlam ani luźną laboratoryjną mieszaninę proszków, lecz bezpośredni kontakt między metalami zawierającymi Cr a materiałami termoizolacyjnymi.

Autorzy układali między innymi SUS304 o zawartości 18,2 % Cr oraz stale o niskiej i wysokiej zawartości chromu na materiałach izolacyjnych wapniowo-krzemianowych i zawierających sód. Blokowy materiał izolacyjny wapniowo-krzemianowy wykazywał 35 % CaO; materiał izolacyjny zawierający sód 7,3 % Na_2O. Po obróbce cieplnej w powietrzu na powierzchniach styku wykazano żółtawe produkty reakcji:

- W materiale izolacyjnym zawierającym wapń analiza XRD zidentyfikowała $CaCrO_4$, w materiale zawierającym sód Na_2CrO_4.
- W układzie SUS304 i materiał izolacyjny wapniowo-krzemianowy po 1000 godzinach w temperaturze 873 K (około 600 °C) zmierzono 160 mg Cr(VI) na m² powierzchni styku.
- Po 5000 godzinach w temperaturze 873 K ilość Cr(VI) w niepowlekanym układzie SUS304/Ca-Si-O wynosiła 940 mg/m²; z dalszym zawierającym wapń, samotwardniejącym powłokowym materiałem izolacyjnym 3890 mg/m².

Autorzy pokazują ponadto transport substancji: chrom dyfunduje z metalu do materiału izolacyjnego, utlenia się i reaguje z zasadowym składnikiem izolacji. Warstwa barierowa na bazie Al_2O_3 o grubości zaledwie około 3–4 µm przerwała tę dyfuzję chromu i niemal całkowicie zapobiegła powstawaniu Cr(VI). Tym samym jasna jest także logika zapobiegania: ścieżkę powstawania substancji przerywa nie późniejsza obróbka już powstałych chromianów, lecz przerwanie kontaktu reakcyjnego, odpowiednio zastąpienie tlenków zasadowych.

Wniosek z całościowego spojrzenia

Cztery badania nie pozostawiają miejsca na przedstawianie powstawania chromianu wapnia i chromianu sodu na gorących elementach zawierających chrom jako jedynie niesprawdzonej możliwości. Reakcja jest

1. opisana chemicznie (Udy; Verbinnen),

2. wykazana doświadczalnie w zależności od temperatury (Paoletti; Mao; Verbinnen) oraz

3. bezpośrednio zaobserwowana na granicy faz metal–materiał izolacyjny ze zidentyfikowanymi produktami docelowymi $CaCrO_4$ i Na_2CrO_4 (Sayano).

C. Technika izolacyjna: gorące elementy i izolacja

11. Od prażenia metalurgicznego do izolacji wysokotemperaturowej

Historyczny opis patentowy przedstawia celowo zintensyfikowane prażenie metalurgiczne. Jego znaczenie dla materiałów izolacyjnych na gorących elementach ze stali stopowej z chromem leży w chemii reakcji: grupy substancji rozstrzygające dla chromianu wapnia i chromianu sodu są identyczne.

Proces metalurgiczny według Udy'ego	Gorący element z izolacją zasadową
Żelazochrom zawierający chrom	Stal stopowa z chromem, stal nierdzewna, powierzchnie wysokostopowe z chromem i warstwy tlenkowe
Wapno, odpowiednio tlenek wapnia	Włókna, wypełniacze, lepiszcza zawierające wapń lub inne zasadowe składniki materiałów izolacyjnych
Soda, odpowiednio węglan sodu	Szklane, włókniste, spoiwowe lub inne składniki wyrobu zawierające sód
Prażenie w powietrzu	Dostęp tlenu w otoczeniu instalacji i w obszarze granicznym podzespołu i izolacji
Temperatura i czas przebywania	Temperatura eksploatacji, cykle temperaturowe i długie czasy użytkowania

Niemiecka kasa branżowa BG ETEM opisuje dzisiejszy wynik odniesiony do instalacji odpowiednio: wskutek kontaktu stali stopowych z chromem z materiałami izolacyjnymi lub pastami montażowymi zawierającymi metale alkaliczne i metale ziem alkalicznych przy temperaturach stali od około 350 do 800 °C może dochodzić do powstawania rakotwórczych chromianów. Jako czynniki wpływające wskazuje udział chromu w stali, związki wapnia, magnezu, sodu lub potasu, tlen, wilgotność powietrza, a od około 550 °C także parę wodną. Widoczne żółtawe osady na turbinach i przewodach pary pod ciśnieniem wskazywały według informacji BG ETEM na chromian wapnia, a następnie uzyskano z nich pozytywne wyniki badań na związki chromu(VI). [2]

Odniesienie do zastosowania było wyraźnie opublikowane przed rokiem 2015

Japońskie zgłoszenie patentowe Toshiby JP2011232021A, opublikowane 17 listopada 2011 roku z pierwszeństwem z 8 kwietnia 2010 roku, opisuje dokładnie tę granicę faz: tlenek chromu na stali nierdzewnej reaguje ze składnikiem wapniowym izolacji termicznej w obecności tlenu, tworząc chromian wapnia. Dokument wyjaśnia przejście z azbestu na krzemian wapnia i proponuje ceramiczną warstwę rozdzielającą do tłumienia powstawania Cr(VI). Wymienia ponadto izolacje zawierające potas, magnez i sód. Tym samym także problematyka odniesiona do zastosowania wraz z podejściem zapobiegawczym była publicznie dostępna przed badaniem z roku 2015. [26]

Jako wcześniejsze piśmiennictwo patent wymienia Corrosion Center News nr 034 z 1 czerwca 2005 roku. Wskazanie to jest celowym tropem archiwalnym; wydania oryginalnego tutaj nie przeglądano. Udokumentowana rodzina patentowa jest japońska. Jej publiczną dostępność należy odróżniać od faktycznej wiedzy poszczególnych producentów europejskich. [26]

Sprawdzenie obu patentów Toshiby oraz wskazania „nazwa handlowa Rockwool"

Wskazanie „materiał termoizolacyjny (oznaczenie handlowe: Rockwool)" zawarte jest w obu przedłożonych tłumaczeniach. Odpowiednie oznaczenie wyrobu występuje także w japońskim oryginale JP2011232021A oraz w japońskiej wersji udzielonej JP5774355B2 do drugiego zgłoszenia JP2012220174A. Wskazanie nie powstało zatem dopiero wskutek tłumaczenia maszynowego. Oba opisy doświadczeń charakteryzują izolację jako opartą głównie na tlenku wapnia i tlenku krzemu. [26, 38]

JP2011232021A bada SUS304 z ceramicznymi warstwami rozdzielającymi i bez nich w temperaturze 600 °C przez 500 godzin w powietrzu. W układzie porównawczym bez powłoki na powierzchni styku opisano metodą dyfrakcji rentgenowskiej złożony tlenek wapniowo-chromowy oraz w niewielkiej ilości złożony tlenek magnezowo-chromowy. Dokument wyraźnie wyjaśnia drogę powstawania $CaCrO_4$ wraz z równaniem reakcji i bada ponadto izolację zawierającą sód. Warstwa ceramiczna ma przerywać kontakt składników reaktywnych. [26]

JP2012220174A, opublikowane 12 listopada 2012 roku z pierwszeństwem z 14 kwietnia 2011 roku, realizuje kolejne podejście zapobiegawcze: folia z czystego niklu o grubości 200 µm oddziela SUS304 od izolacji. Po 600 °C i 500 godzinach w powietrzu przy bezpośrednim kontakcie bez folii opisano żółty produkt reakcji. Analizuje się go metodą XRD, a autorzy określają go jako produkt reakcji Cr(VI). Doświadczenia porównawcze z perlitem zawierającym sód oraz z krzemianem wapnia opisują ponadto złożone tlenki chromowo-sodowe i chromowo-wapniowe. W układzie z folią nie zgłoszono odpowiedniej widocznej reakcji. Porównanie to pokazuje celową ingerencję w reakcję na granicy faz; z braku wyniku barwnego nie wynika jednak samo przez się liczbowe zero Cr(VI). [38]

Sformułowanie „Rockwool" jest udokumentowane; producenta, dokładnej jakości wyrobu ani przypisania do ProRox w tych fragmentach doświadczalnych nie zidentyfikowano. W języku japońskim oznaczenie to używane jest także dla wełny skalnej. Dla konkretnego przypisania do przedsiębiorstwa trzeba by prześledzić dane wyrobu i dostawcy. Wynik techniczny pozostaje od tego niezależny: Toshiba bada izolację zawierającą wapń na metalu zawierającym chrom i opisuje konkretne możliwości przerwania reakcji. [26, 38]

Oba dokumenty wyraźnie wymieniają spalarnie odpadów, instalacje spalania biomasy, termiczne instalacje elektrowniane i instalacje chemiczne. Powiązanie z obszarem spalania jest tym samym już częścią pierwotnego opisu zastosowania. Przy tym reakcję między izolacją a metalem należy odróżniać od powstawania Cr(VI) w matrycy popiołowej; oba zjawiska mogą mieć znaczenie w tej samej instalacji. [26, 38]

12. Znaczenie dla tkanin ze szkła E, krzemianu wapnia, wełny mineralnej i aerogelowych systemów izolacyjnych

Oznaczenie klasy wyrobów nie mówi nic o nieszkodliwości chemicznej pojedynczego wyrobu. Rozstrzygające są faktycznie zastosowane surowce, włókna, nośniki, lepiszcza i wypełniacze.

Jeżeli tkaniny ze szkła E, wyroby z krzemianu wapnia, wyroby z wełny mineralnej lub systemy izolacyjne na bazie aerogelu zawierają dowodnie udziały tlenków zasadowych, w szczególności udziały wapnia i (lub) sodu, to przy stosowaniu na gorących elementach ze stali stopowej z chromem należy je oceniać jako wskazanie na niedające się wykluczyć ryzyko powstawania chromianów. Dostępność reakcyjna, temperatura, czas i tlen określają konkretne nasilenie. Wynikające z materiału podejrzenie należy uwzględnić w ocenie ryzyka niezależnie od uprzedniego pozytywnego testu szybkiego. [19]

Dotyczy to także wyrobów na bazie aerogelu. Rdzeń aerogelowy nie zmienia oceny, jeżeli wprowadzony na rynek system całościowy zawiera na przykład nośniki z włókna szklanego, tkaniny, spoiwa, wypełniacze lub powłoki z udziałami tlenków zasadowych. Rozstrzygający jest skład konkretnego wyrobu izolacyjnego w przewidzianym systemie zastosowania, a nie jego nazwa reklamowa.

Cel badania: trwałość materiału czy powstawanie substancji niebezpiecznych?

Superwool Technical Manual firmy Morgan zawiera własne Contamination / Pollution Study. Proszek chromu wprowadzono między maty izolacyjne; po sześciu godzinach w temperaturach 1000, 1100 i 1150 °C oceniano sproszkowanie, stopienie, przebarwienie i widoczne oznaki reakcji. Wiersz dotyczący chromu wykazany jest dla czterech badanych wyrobów włóknistych jako bez zaobserwowanej reakcji, w tym dla włókien krzemianowo-wapniowych oraz krzemianowych wapniowo-magnezowych. Oznaczenia Cr(VI) z granicą wykrywalności nie opisano. [27]

Konsekwencja merytoryczna leży w celu badania: włókno zewnętrznie trwałe może nieść niewielką ilość niebezpiecznego produktu reakcji. Opisany wynik nie odpowiada zatem na pytanie o powstawanie chromianów. Również temperatura i czas trwania różnią się znacznie od długotrwałych doświadczeń Sayano przy 500 i 600 °C. [11, 27]

Podręcznik reklamuje jednocześnie brak klasyfikacji jako substancja niebezpieczna oraz odpad nieniebezpieczny. Takie stwierdzenia dotyczące chemii włókna nie zastępują oceny systemu izolacyjnego zanieczyszczonego po użytkowaniu. Chodzi o publiczny dokument koncernu z odniesieniem do prawa europejskiego. Pewnej daty pierwszej publikacji nie da się ustalić z przebadanego wyciągu. [27]

13. Dylemat producentów materiałów izolacyjnych

Tlenek wapnia i tlenek sodu nie są dodatkami, które wykreśla się z receptury jak pigment barwny. Od początków wytwarzania szkła są konstytutywnymi składnikami stopu, z którego ciągnie się lub odwirowuje włókna.

Skład tego stopu nie jest nowy. Szkło sodowo-wapniowo-krzemianowe jest w ogóle najstarszym znanym typem szkła; jest poświadczone od późnej epoki brązu z Mezopotamii i Egiptu i pozostaje od drugiego tysiąclecia przed Chrystusem aż po czasy nowożytne typem przeważającym. Topnik dostarczał początkowo natron, później popiół roślinny, oba będące źródłami sodu; wapno trafiało do stopu wraz z piaskiem zawierającym wapń, dodawanymi muszlami lub kamieniem wapiennym i wynosiło typowo od 5 do 10 procent. Jego zadanie jest takie samo jak dziś: obniża rozpuszczalność szkła w wodzie. [80]

Włókno z tego stopu jest młodsze. Wełnę żużlową i skalną wytworzono po raz pierwszy w 1840 roku w Walii; w Anglii do 1885 roku działały zakłady komercyjne, w Niemczech niedługo potem, a pierwszy udany zakład komercyjny w Stanach Zjednoczonych rozpoczął pracę w 1897 roku. Wełna szklana pojawiła się w 1932 roku z metodą dmuchania parą w firmie Owens-Illinois; w 1938 roku powstała z tego Owens Corning Fiberglas Corporation. [81, 82]

Ciągnienie nitki z lepkiego szkła było natomiast znane już w Egipcie i Wenecji. Przejęto zatem nie maszynę, lecz recepturę: nitkę da się ciągnąć tylko ze stopu, który przy opanowanej temperaturze ma odpowiednią lepkość. Właśnie do tego służą tlenek sodu i tlenek wapnia.

Chemicznie działają jako modyfikatory sieci. Rozrywają sieć dwutlenku krzemu, obniżają lepkość i temperaturę topnienia i dopiero one czynią stop przetwarzalnym. Tlenek sodu jest przy tym klasycznym topnikiem, tlenek wapnia dodatkowo stabilizuje odporność chemiczną zastygłego szkła. Bez tych tlenków czysty dwutlenek krzemu pozostałby materiałem, który topi się dopiero znacznie powyżej 1700 °C.

Dochodzi do tego strona surowcowa. Stłuczka szklana, a więc szkło sodowo-wapniowe z obiegu opakowań, jest istotnym materiałem wsadowym przy wytwarzaniu wełny szklanej. Wnosi ona nieuchronnie wapń i sód. W przypadku wełny skalnej te same tlenki dostarczają kamień wapienny i dolomit, a w biorozpuszczalnych wełnach AES baza z metali ziem alkalicznych jest nawet źródłem nazwy i warunkiem biorozpuszczalności.

Problem nie leży zatem w domieszce, lecz w klasie materiałowej i w łańcuchu dostaw. Jeżeli tlenki zasadowe zostaną wskazane jako partnerzy reakcji powstawania chromianów, dotyczy to nie jednego wyrobu, lecz podstawy znacznej części dzisiejszej izolacji wysokotemperaturowej.

A nawet gdyby receptura została zmieniona, pozostałby drugi problem. Mniej tlenków zasadowych oznacza wyższą temperaturę topnienia. Istniejąca technika instalacji, wanny, wyłożenie i prowadzenie energii, jest przystosowana do dotychczasowych temperatur. Przestawienie nie byłoby kwestią receptury, lecz inwestycją w instalacje.

Włókna bez istotnych udziałów tlenków zasadowych istnieją jednak, i to od dziesięcioleci. Włókna wysokokrzemowe o zawartości powyżej 95 procent dwutlenku krzemu, włókna glinokrzemianowe w układzie Al_2O_3-SiO_2 oraz włókna polikrystaliczne z tlenku glinu, które przędzie się nie ze stopu, lecz z roztworu prekursora, a następnie wypala, obywają się bez topnika. Różnica leży nie w chemii, lecz w stanie instalacji: wyższa temperatura topnienia, inne wanny, inne wyłożenie, większy nakład energii, mniejsza przepustowość.

Na tym tle powściągliwość dzisiejszych liderów rynku wobec powstawania in situ jest zrozumiała. Może być także samoobroną. Zrozumiała nie znaczy jednak bez następstw, ponieważ ocena zagrożenia nie zależy od tego, jak kosztowne jest jego usunięcie.

Tym samym pytanie, które przewija się przez tę analizę, staje w tym miejscu najostrzej: od kiedy wiadomo, że nie można już tego nie wiedzieć?

14. Transport w fazie gazowej: Tatar/Gannon i van Leeuwen

Powstawanie lotnej formy Cr(VI) na gorącym źródle chromu, jej osadzanie się na chłodniejszych włóknach oraz powstawanie chromianu wapnia lub sodu są różnymi etapami reakcji. Mogą występować obok siebie lub jeden po drugim. Stwierdzenie, że Cr(VI) powstaje także bez materiału izolacyjnego zawierającego wapń, należy zatem odróżniać od pytania, jaką rolę taki materiał izolacyjny odgrywa przy wiązaniu, ilości i formie chemicznej osadzonego chromu. [11, 35-37]

Badanie	Warunki doświadczenia	Wynik analityczny / umiejscowienie
Tatar/Gannon i in. 2018 [35]	Stal ferrytyczna T409 w temperaturze 700 °C; wilgotne powietrze, p(H_2O) około 0,16 bar; 900 standardowych cm³/min; oddzielone włókna glinokrzemianowe przy 100–230 °C; 150 h.	XPS wykazuje Cr(VI) i Cr(III) na włóknach. Jako mechanizm proponuje się adsorpcję, dehydratację i estryfikację z powierzchniowymi grupami OH. Brak swoistego dowodu fazowego $CaCrO_4$ lub Na_2CrO_4 w doświadczeniu z włóknami.
van Leeuwen i in. 2024 [36]	Proszek Cr_2O_3 jako źródło; obszar gorący około 800–850 °C; około 3 % objętościowych wody w powietrzu; około 600 cm³/min; 150 h. Włókna oddzielone w chłodniejszym obszarze wylotowym.	Cr(VI) oznacza się mokrą metodą chemiczną z dwufenylokarbazydem i UV-Vis, chrom ogólny metodą ICP-OES. $CaCrO_4$ na włóknach AES zawierających wapń modeluje się termodynamicznie. Zmierzony Cr(VI) i modelowany skład fazowy należy odróżniać.

Badanie	Warunki doświadczenia	Wynik analityczny / umiejscowienie
Sayano i in. 2015 [11]	Bezpośredni kontakt metali zawierających chrom z materiałami izolacyjnymi wapniowo-krzemianowymi lub zawierającymi sód; obróbka cieplna w powietrzu.	$CaCrO_4$ i Na_2CrO_4 identyfikuje się metodą XRD na granicy faz metal–materiał izolacyjny. Droga ta nie wymaga ani transportu w fazie gazowej, ani estryfikacji grup powierzchniowych.

Tatar bada oksywodorotlenek chromu z gorącego źródła stalowego i jego oddziaływanie z oddzielonymi przestrzennie, chłodniejszymi włóknami glinokrzemianowymi. Proponowana estryfikacja dotyczy wiązań powierzchniowych zawierających chromian na centrach glinowych i krzemowych; nie należy jej zrównywać z wykazaniem chromianu wapnia lub sodu. Ciąg reakcji wyprowadzono z wyników XPS i z piśmiennictwa. Sam Cr(VI) został przy tym stwierdzony analitycznie. [35]

Jeżeli Tatara przywołuje się jako dowód na to, że chemia materiału izolacyjnego jest dla osadów Cr(VI) zasadniczo bez znaczenia, przekracza to zbadany stan rzeczy. Praca pokazuje drogę powstawania i transportu bez koniecznego udziału wapnia na gorącym źródle. Nie uchyla ona ani bezpośredniego dowodu na granicy faz uzyskanego przez Sayano, ani późniejszej reakcji ze składnikami wapniowymi i sodowymi. [11, 35]

Van Leeuwen wyraźnie podejmuje pracę Tatara/Gannona i porównuje włókna kwarcowe, z tlenku glinu oraz dwa włókna krzemianowe z metali ziem alkalicznych (AES). Wszystkie cztery materiały gromadzą Cr(VI). Obie próbki AES wykazują w badanych roztworach po mineralizacji wyższe bezwzględne stężenia Cr(VI) niż próbki kwarcowe i z tlenku glinu. Udział Cr(VI) w chromie ogólnym nie rośnie jednak w każdej próbce w tym samym stopniu: poszczególne wartości z tabeli II pozwalają na dokładniejsze stwierdzenie niż ogólny opis zawsze wyższych udziałów Cr(VI) w przypadku AES. [36]

Próbka włókna	Cr(VI), mg/l	Cr ogólny, mg/l	Cr(VI)/Cr ogólny
Kwarc	0,739	1,339	55 %
Tlenek glinu	0,403	1,976	20 %
AES nr 1	0,873	2,170	40 %
AES nr 2	1,747	3,040	57 %

Wartości według tabeli II; udziały procentowe obliczone z opublikowanych wartości jednostkowych i zaokrąglone. Chodzi o stężenia w roztworach po mineralizacji, nie o stężenia w powietrzu ani bezpośrednio o mg/kg materiału izolacyjnego. Przy porównywaniu ilości należy uwzględnić różne geometrie włókien i położenia próbek. [36]

Autorzy modelują programem FactSage reakcję kondensujących form chromu ze składnikami tlenkowymi i opisują $CaCrO_4$ jako istotny możliwy nośnik Cr(VI) we włóknach zawierających wapń. Uzupełnia to mechanistycznie transport w fazie gazowej. Badanie nie zastępuje jednak bezpośredniego dowodu fazowego XRD z doświadczenia kontaktowego Sayano. Chemicznie $CaCrO_4$ jest chromianem Cr(VI); $CaCr_2O_4$ zawiera natomiast Cr(III). Odbiegające zapisy wzorów w poszczególnych fragmentach należy sprawdzać na podstawie stopnia utlenienia. [11, 36]

Dla przeniesienia na instalacje trzeba uwzględnić warunki doświadczenia: Tatar stosuje silnie nawilżone powietrze; van Leeuwen około 3 % objętościowych wody. Obaj prowadzą skierowany strumień gazu przez rurę z gorącym źródłem i umieszczonymi dalej próbkami włókien. Doświadczenie van Leeuwena przebiega przy miejscowym ciśnieniu atmosferycznym, a nie w wysokociśnieniowym reaktorze parowym. Publikacja podaje w streszczeniu 800 °C, a w części metodycznej kalibrację środka pieca na 850 °C. Doświadczenia wyjaśniają możliwości reakcji; ich ilości nie są bezpośrednio przenoszalne na swobodnie omywaną zewnętrzną izolację silnika. [35, 36]

Europejskie zrzeszenie producentów jako zleceniodawca: ECFIA i Montana State University

Tatar i van Leeuwen pracują w tej samej amerykańskiej grupie badawczej na Montana State University; Paul Gannon jest współautorem obu publikacji. Rozprawa doktorska van Leeuwena z maja 2024 roku wyraźnie opisuje na stronie 2, że badania wynikły z zapytania ECFIA jako zrzeszenia europejskich producentów wysokotemperaturowych wełn izolacyjnych. Badane miały być twierdzenia konkurentów, jakoby ich wyroby zmniejszały lub zapobiegały powstawaniu Cr(VI). Podziękowania na stronie iii wymieniają częściowe finansowanie przez partnerów przemysłowych ECFIA. [35-37]

Tym samym udokumentowane jest, że powstawanie Cr(VI) na wysokotemperaturowych wełnach izolacyjnych było w europejskim zrzeszeniu producentów znane jako zagadnienie; powodem były twierdzenia konkurencji o zmniejszaniu powstawania Cr(VI) lub zapobieganiu mu. Rozprawa i późniejsza publikacja są nakładającymi się wynikami tego samego kontekstu badawczego, a nie wzajemnie niezależnymi potwierdzeniami. Informacja o finansowaniu odnosi się tutaj do projektu rozprawy; nie jest bez dalszych zastrzeżeń podawana jako swoiste finansowanie każdej poszczególnej publikacji. [36, 37]

Wynika z tego precyzyjne pytanie: jakie wyniki i kiedy przekazano uczestniczącym partnerom przemysłowym oraz w jaki sposób weszły one do informacji o wyrobach i do ostrzeżeń odniesionych do zastosowania? Wynik naukowy należy oceniać niezależnie od tej kwestii komunikacyjnej, na podstawie jego metod i danych.

15. Czasy azbestu, zastąpienie azbestu i chryzotyl

Historyczna ciągłość materiałowa: azbest, krzemian wapnia i czas po nich

Krzemian wapnia nie został wprowadzony do zastosowań wysokotemperaturowych dopiero jako późniejszy materiał zastępczy po odejściu od azbestu. Klasa ta była już w czasach azbestu obecna na rynku technicznej izolacji cieplnej i izolacji rurociągów.

Historyczna karta wyrobu firmy Johns-Manville dokumentuje ten związek bezpośrednio. Reklamuje ona „J-M Thermobestos" do stosowania do 1200 °F i wyraźnie określa wyrób jako „calcium silicate insulation". Karta znajduje się w przeglądzie wyrobów do izolacji cieplnej i izolacji rurociągów tego bogatego w tradycję producenta azbestu. Pokazuje tym samym, że krzemian wapnia nie stanowił w czasach azbestu świata materiałowego stojącego poza rynkiem azbestu, lecz był częścią tego samego otoczenia izolacji wysokotemperaturowej. [6]

Późniejsze odejście od włókna azbestowego odpowiedziało na zagrożenie włóknami azbestowymi. Nie usunęło jednak automatycznie z systemów izolacyjnych chemii tlenku wapnia istotnej dla powstawania chromianów. Wyroby z krzemianu wapnia oferowano nadal jako izolacje wysokotemperaturowe; obecnie Johns Manville wprowadza na rynek na przykład również wysokotemperaturowe izolacje wapniowo-krzemianowe, teraz wyraźnie bezazbestowe. Zmiany składnika włóknistego nie należy zatem zrównywać z usunięciem zasadowego składnika wapniowego.

Mieszaniny azbestu z wełną mineralną i systemy złożone

Historyczny rozwój materiałowy nie przebiegał wyłącznie jako przejście od czystego azbestu do czystej wełny mineralnej. Patent Johns-Manville US2389460A, udzielony 20 listopada 1945 roku, opisuje płyty termoizolacyjne z wełny skalnej i włókien azbestowych w stosunku masowym około 2:1, połączone spoiwem z tworzywa sztucznego. Dokumentuje on wyraźnie przewidzianą mieszaninę włókien. [20]

Dla techniki wysokotemperaturowej istotny jest dodatkowo patent US2162387A z 13 czerwca 1939 roku: opisany dla spoin kotłowych i ogniowych cement wysokotemperaturowy zawiera 10 procent masowych włókien azbestowych, 5 % wełny mineralnej i 8 % krzemianu sodu oraz 27 % piasku i 50 % gliny ogniotrwałej. Azbest, wełna mineralna i składnik sodowy były zatem już wówczas przewidziane w tej samej recepturze. Ocena historyczna musi obejmować takie systemy mieszane i złożone wraz z ich składnikami zasadowymi. [21]

Historyczną i dzisiejszą logikę ryzyka należy zatem rozdzielać, a jednocześnie myśleć o nich łącznie:

Odniesienie czasowe i materiałowe	Istotny wymiar zagrożenia
Materiały izolacyjne zawierające azbest	Samodzielna, poważna rakotwórczość włókien i choroby wywołane włóknami
Włókna chryzotylowe z zawartością chromu	Potencjalna utleniająca mobilizacja Cr(VI) jako dodatkowy składnik genotoksyczny
Wapniowo-krzemianowa izolacja wysokotemperaturowa na gorących elementach ze stali stopowej z chromem	Ścieżka reakcji związana z wapniem prowadząca do chromianu wapnia
Materiały izolacyjne po azbeście z tlenkami zasadowymi	Utrzymywanie się drogi powstawania chromianów, o ile zbiegają się wymagane warunki reakcji

Wczesne podejście badawcze: raport amerykański z 1969 roku

Praca Ralpha J. Sullivana Air Pollution Aspects of Chromium and its Compounds zawiera dwa odrębne punkty zaczepienia. Punkt 3.4.1 Asbestos, drukowane strony 24–25, przedstawia ówczesne rozważania o chromie i innych pierwiastkach śladowych jako współuczestnikach nowotworów związanych z azbestem. Podaje zawartość chromu około 1500 µg/g w przywołanym materiale azbestowym. Punkt 3.4.3 Cement, strona 25, wyjaśnia powstawanie chromianów przez obróbkę cieplną Cr_2O_3 w warunkach alkalicznych i pyta o jego znaczenie dla dalszych materiałów, na przykład azbestu. [17]

Pierwsze odniesienie dotyczy możliwego dodatkowego składnika szkodliwego biologicznie; drugie termochemicznego pytania badawczego. Te dwa historyczne pytania należy prowadzić dalej oddzielnie: z jednej strony przez chemię metali związaną z włóknem, z drugiej przez skład, granice faz i warunki eksploatacji systemów izolacyjnych zawierających azbest. Raport powstał w 1969 roku dla US National Air Pollution Control Administration w ministerstwie zdrowia. Znajduje się dziś w archiwum amerykańskiej agencji środowiskowej EPA; EPA nie była wówczas jego zleceniodawcą. [17]

Azbest chryzotylowy jako możliwe równoległe źródło Cr(VI): wynik Walter i in.

Badanie Walter i in. (2022) dotyczy nie powstawania chromianów na materiałach izolacyjnych, lecz uwalniania chromu z azbestu chryzotylowego. Właśnie dlatego rozstrzygająco uzupełnia ono spojrzenie historyczne: uwidacznia, że narażenia na azbest przy chryzotylu zawierającym chrom nie można koniecznie rozumieć wyłącznie jako narażenia na włókna.

Walter i in. wykazują w badanym chryzotylu zawartość chromu w zakresie niskich gramów na kilogram. Chrom występuje w stanie wyjściowym przeważnie jako trudno rozpuszczalny Cr(III). W warunkach utleniających przy fizjologicznym pH, w szczególności w obecności nadtlenku wodoru (H_2O_2), chrom został zmobilizowany z włókien i wykazany w roztworze wyłącznie jako Cr(VI). Zmobilizowany Cr(VI) występował przeważnie jako oksyanion chromianowy.

Niedostatecznie wcześniej zbadana ścieżka chromu

Walter i in. wyjaśniają, że udział chromu w rakotwórczości chryzotylu postulowano już wcześniej. Niedostatecznie rozumiane były jednak zachowanie i reaktywność chromu związanego z włóknem w płucu i opłucnej; zdolność pobierania przez odpowiednie komórki nie była według wiedzy autorów wcześniej badana. Badanie odpowiada na te luki w wiedzy doświadczalnie. [4]

Badanie dowodzi ponadto, że komórki nabłonka płucnego, komórki mezotelium, komórki raka płuca i mezotelioma wykazują ekspresję transporterów Cr(VI) i pobierają Cr(VI) dodany do pożywki w doświadczeniach pobierania komórkowego. Wewnątrzkomórkowe nagromadzenie chromu osiągało w doświadczeniach do około dziesięciokrotności stężenia w otaczającej pożywce. W ocenie autorów ten zmobilizowany i przenikający do komórek Cr(VI) może zatem przyczyniać się do inicjacji i progresji nowotworów w chorobach związanych z azbestem.

Wynik należy czytać precyzyjnie:

- Nie osłabia samodzielnej rakotwórczości włókna azbestowego.
- Nie przenosi znanej chemii żelaza i włókna na chrom. Walter i in. nie znaleźli istotnego udziału chromu w rozkładzie H_2O_2 ani w powstawaniu rodników hydroksylowych; ścieżka ta pozostała w istocie przypisana żelazu.
- Uzupełnia mechanizmy szkodliwe o dodatkową ścieżkę genotoksyczną pośredniczoną przez Cr(VI).

Badanie otwiera tym samym pytanie istotne historycznie: w jakim zakresie ryzyka chorobowe przy narażeniach zawierających chryzotyl przypisywano wyłącznie działaniu włókien, chociaż z włókien w warunkach zapalno-utleniających mógł być dodatkowo mobilizowany Cr(VI)? Walter i in. nie odpowiadają na to pytanie liczbowo. Pokazują jednak, że równoległy udział Cr(VI) należy w sposób naukowo uzasadniony uwzględnić w ocenie.

Zastąpienie azbestu: usunięcie zagrożenia włóknami, niekoniecznie całego układu reakcyjnego

Historyczne przejście od izolacji wysokotemperaturowych zawierających azbest do bezazbestowych było najpierw i słusznie zastąpieniem włókna azbestowego. Włókno azbestowe nie było już do utrzymania z powodu swojego samodzielnego, poważnego działania rakotwórczego. Jego usunięcie z materiałów izolacyjnych było zatem konieczne.

Tego zastąpienia włókna nie należy jednak zrównywać z całkowitym zastąpieniem materiałowym całego wysokotemperaturowego systemu izolacyjnego. Historycznie włókna azbestowe łączono w systemach izolacyjnych ze składnikami nieorganicznymi. USGS wymienia dla luźnych mieszanin włókien azbestowych wyraźnie między innymi uwodniony krzemian wapnia jako nieorganiczny składnik mieszaniny wyrobów do izolacji cieplnej, elektrycznej i akustycznej. [8] Już patent amerykański 668 684 z roku 1901 opisuje ponadto ognioodporny zestaw izolacyjny z zewnętrznych warstw papieru azbestowego i rdzenia z wełny mineralnej. [7]

Wraz z odejściem od azbestu w wielu zastosowaniach zmienił się zatem przede wszystkim krytyczny składnik włóknisty. W zakresie, w jakim bezazbestowe wyroby następcze nadal zawierały tlenki wapnia, sodu, magnezu lub potasu z włókien, wypełniaczy, spoiw lub innych surowców, zasadowo-tlenkowa chemia izolacji pozostała zachowana. Na gorących elementach ze stali stopowej z chromem utrzymały się tym samym także materiałowe warunki powstawania związków chromu(VI).

Merytorycznie precyzyjna ocena brzmi zatem:

> **Zastąpienie azbestu usunęło niemożliwe już do utrzymania włókno azbestowe, nie usunęło jednak koniecznie niezależnej od niego ścieżki reakcji od źródła chromu, tlenków zasadowych, tlenu i obciążenia termicznego do chromianu wapnia i (lub) chromianu sodu.**

„Bezazbestowy" nie mówi zatem nic o tym, czy wysokotemperaturowy materiał izolacyjny jest na gorących elementach ze stali stopowej z chromem chemicznie obojętny albo czy nie wiąże się z ryzykiem powstawania chromianów. Zapobiegawczo całkowite zastąpienie musi obejmować oba wymiary zagrożenia: musi wykluczyć zagrożenie włóknami azbestowymi i przy przewidzianym zastosowaniu unikać drogi powstawania związków chromu(VI). Zakłada to, że izolacja nie zawiera tlenków zasadowych tworzących chromiany albo że ich dostępność reakcyjna w warunkach zastosowania jest pewnie wykluczona.

16. Ostrzeżenia producentów i operatorów: udokumentowany stan wiedzy przemysłu

Prace naukowe nie stoją osobno. Producenci silników, agregatów, materiałów izolacyjnych i wełny mineralnej podjęli tę problematykę w informacjach technicznych, komunikatach serwisowych i wskazaniach bezpieczeństwa. Dokumenty te pokazują, że droga powstawania była w różnych przemysłowych obszarach zastosowań praktycznie obserwowana, analitycznie potwierdzana i częściowo powiązana z konkretnymi wymaganiami zapobiegawczymi. Komunikaty te nie są wskazaniami ostrożnościowymi. Opisują znaleziska na instalacjach w eksploatacji, częściowo z ilustracjami z pola.

Najwcześniejszy komunikat: Babcock & Wilcox 1990 i 1994

Pierwsze udokumentowane ostrzeżenie producenta dotyczące tej drogi powstawania nie pochodzi z ostatnich lat. Babcock & Wilcox Power Generation Group wydała w kwietniu 1990 roku Plant Service Bulletin PSB-43 dla właścicieli i operatorów kotłów i wytwornic pary. Pierwsza wersja dotyczyła materiału ogniotrwałego zawierającego chrom. Przepracowana wersja PSB-43A z marca 1994 roku wyraźnie rozszerza zakres zastosowania na „plastics, insulation, and textiles". [75]

Komunikat opisuje przebieg jednoznacznie: materiały stosowane w kotłach mogą zawierać związki chromu „as part of the mixture or composition", a „during operation, some of the chromium compounds may be converted to hexavalent chromium". Przy demontażu obowiązuje: „the dust created may transport the hexavalent chromium. Inhaling hexavalent chromium increases the risk of lung cancer in humans". [75]

Zalecane środki odpowiadają co do istoty reżimowi ochronnemu, który niemiecka TRGS 561 przewiduje dziś w punktach 4.1 i 4.2: szkolenie, wyposażenie i nadzór nad personelem, praca o niskim zapyleniu, brak kontaktu ze skórą, unieszkodliwianie jako odpad niebezpieczny, w komunikacie według 40 CFR 261 i 262. Różnica leży w czynniku wyzwalającym. Niemiecka TRGS 561 przyjmuje w punktach 3.3.4 i 5.9.3, że powstawania związków chromu(VI) na gorących elementach ze stali stopowej z chromem nie można wykluczyć, i dlatego wymaga reżimu ochronnego wraz ze sprawdzeniem możliwości substytucji bez uprzedniego pomiaru. Biuletyn z 1990 roku stawia natomiast na początku badanie i zaleca zlecenie przed demontażem kwalifikowanemu niezależnemu laboratorium sprawdzenia, czy związki chromu są obecne i czy przeszły w chrom(VI). W kwestii zastąpienia podaje się tam, że substytuty wyrobów zawierających chrom są dostępne, mają jednak częściowo krótszy czas użytkowania. [75]

Komunikat wymienia dotknięte wyroby z nazwy. Wśród materiałów ogniotrwałych i mas ubijanych znajdują się między innymi Chrome Ore, Chrome Mortar, Kromight, Kromecast, Monochrome i Moldit Chrome Castable. Jako wyroby izolacyjne i tekstylne zawierające chrom wymienia się Cerachrome, Z-Blok, Ceraform 130 i Cerachrome Felt. [75]

Co z tego wywnioskowano

Wyciągnięty wniosek był oczywisty: wyrób zawierał chrom, a więc odstąpiono od wyrobów zawierających chrom. Same receptury pozostały niezmienione; karta charakterystyki Ceraform 130 w wersji z 23 grudnia 2020 roku nadal wykazuje tlenek chromu(III) w ilości do 3 procent (rozdział 3). Żółty proszek nadal występował. Ponieważ chrom wydawał się usunięty z izolacji, jako wyjaśnienie pozostawał gorący element ze stali stopowej z chromem, a tym samym wynik uznawano za nieunikniony. [77]

Po raz drugi nie rozpoznano, o jakie związki chodzi. Były to chromiany metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, a ich partner reakcji nigdy nie został usunięty. Do dziś znajduje się w tych samych wyrobach, za numerem CAS, którego żaden użytkownik nie sprawdza. Dzisiejsze rozwiązania zastępcze nie mają już tego problemu: dostępne są wysokotemperaturowe materiały izolacyjne wolne od tlenków metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, które unikają drogi powstawania bez ubytku odporności temperaturowej i czasu użytkowania.

Wydawca	Udokumentowany wynik	Stwierdzenie o powstawaniu i zapobieganiu
Caterpillar / Caterpillar Energy Solutions	Żółte pozostałości na układach wylotowych spalin i izolacjach spalin; niezależne badania laboratoryjne potwierdziły Cr(VI).	Wskazania na wysokie temperatury, części zamienne, materiały konserwacyjne i warunki eksploatacji. Przy pozostałościach budzących zastrzeżenia: unikanie pylenia, środki ochrony indywidualnej i postępowanie jak z odpadem niebezpiecznym.
[redacted]	[redacted], zatwierdzone 31.05.2023: Cr(VI) jako żółtawa pozostałość na częściach silnika lub na izolacji.	Wymienia stal zawierającą chrom, wapń na przykład z materiału izolacyjnego, tlen i temperatury powyżej 400 °C. Krąg adresatów obejmuje klientów, partnerów serwisowych i oddziały. [25]
MAN Truck & Bus SE	Własne analizy wykazały Cr(VI) na eksploatowanych podzespołach silnika; wyraźnie wskazano chromian wapnia $CaCrO_4$.	Stale zawierające Cr, materiały izolacyjne lub pasty montażowe zawierające wapń, tlen, temperatury powyżej 300 °C. Do prac montażowych wyłącznie odpowiednie pasty bezwapniowe.

Wydawca	Udokumentowany wynik	Stwierdzenie o powstawaniu i zapobieganiu
Frenzelit	Potwierdza udziały tlenku wapnia we własnych materiałach izolacyjnych w różnych proporcjach.	Stal stopowa z chromem, tlenki metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, zwłaszcza CaO, tlen, powyżej 350 °C. Własne wyroby mogą przy spełnieniu tych warunków przyczyniać się do powstawania Cr(VI).
Rockwool Technical Insulation	95–100 % wełny skalnej; łącznie ponad 18 % udziałów tlenków metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych. Opisane osady Cr(VI) na stali nierdzewnej i wełnie mineralnej.	Omawia osady przy gorącym drucie ze stali nierdzewnej. Przy osadach budzących zastrzeżenia test szybki; przy Cr(VI) swoiste wymagania ochrony pracy i higieny. Przy demontażu osadów budzących zastrzeżenia również środki ochronne.
[redacted]	Service Information [redacted] z 07.08.2025: powstawanie Cr(VI) na powierzchniach gorących podzespołów wylotu spalin zawierających chrom.	Wymienia między innymi turbosprężarkę, kolektor wylotowy, EGR, katalizatory i DPF; wymaga środków ochronnych, zakazuje czyszczenia sprężonym powietrzem i opisuje neutralizację. [22]
[redacted]	[redacted] z 27.08.2025: potwierdzone zanieczyszczenia Cr(VI) między innymi na osłonach termicznych, kolektorach wylotowych i turbosprężarkach.	Ostrzeżenie wyraźnie dla personelu w komorze silnika, przy naprawach pojazdów i obsłudze podzespołów; zanieczyszczenie może być niewidoczne. Wymagania dotyczące środków ochrony indywidualnej, higieny i czyszczenia. [23]
Wärtsilä Finland Oy	Instruction WS00Q563, pierwsze wydanie 9 listopada 2020, wydanie 4 z 20 czerwca 2024: pozostałość Cr(VI), żółtawa lub biaława, na elementach układu wydechowego, na blachach skrzyń izolacyjnych wydechu oraz na częściach turbosprężarki, wraz ze zdjęciami połączenia śrubowego i kołnierzy rury wydechowej. Dotyczy silników czterosuwowych oraz elementów za silnikiem, których temperatura pracy może przekroczyć 400 °C.	Wymienia trzy warunki spełnione jednocześnie: produkt zawierający wapń, najczęściej pasta montażowa lub izolacja na bazie wapnia, powyżej 400 °C oraz stal chromowa w kontakcie; do tego ostrzeżenie przed pracami gorącymi. Wymaga zestawów testów przez przetarcie przed rozpoczęciem prac, badania każdej podejrzanej pozostałości, wiązania pyłu, odsysania HEPA, oznakowania i usuwania jako odpad niebezpieczny oraz FFP3 lub NIOSH P95/P100. Zaleca przejście na pasty montażowe bez reaktywnych związków wapnia. Adresaci to eksploatatorzy i właściciele objętych instalacji, do natychmiastowego stosowania.

Co dokumentują te komunikaty ostrzegawcze

Komunikaty ostrzegawcze dotyczą kilku przemysłowych obszarów zastosowań. MAN wskazuje chromian wapnia i wynikające z materiału warunki powstawania; Frenzelit umieszcza własne udziały tlenku wapnia w tym samym kontekście. Caterpillar potwierdza rzeczywiste znaleziska Cr(VI). Rockwool opisuje osady i zasadowy skład tlenkowy swojej wełny skalnej. [12-16]

Wärtsilä wskazuje izolację na bazie wapnia i pastę montażową zawierającą wapń jako źródło wapnia, 400 °C jako próg i wymaga badania przed rozpoczęciem prac. [137]

Poszczególne dokumenty wyjaśniają powstawanie jeszcze jako „nie w pełni" lub „ogólnie jeszcze niemożliwe do odtworzenia" i wskazują na możliwe źródła zewnętrzne, takie jak części zamienne, materiały konserwacyjne czy warunki eksploatacji. Stwierdzenia te mogą dotyczyć otwartych pytań o miejscowe udziały źródeł, kinetykę lub konkretne warunki eksploatacji. Nie podważają jednak udokumentowanej drogi powstawania. Właśnie części zamienne, pasty montażowe i materiały izolacyjne są możliwymi nośnikami związków wapnia i sodu istotnych dla powstawania chromianów.

Przedstawianie narażenia jako problemu odosobnionego, niewyjaśnialnego lub wywołanego wyłącznie zewnętrznymi okolicznościami szczególnymi pomija zatem opublikowany stan wiedzy naukowej, producenckiej i kas branżowych. Czy takie pominięcie następuje świadomie, czy nieświadomie, nie da się wyprowadzić z samych dokumentów; merytorycznie powoduje ono jednak relatywizację znanej i możliwej do uniknięcia ścieżki reakcji.

Gdzie znajduje się ta informacja: karty charakterystyki produktów ogniotrwałych

HarbisonWalker International jest następcą prawnym Harbison-Walker, A.P. Green i NARCO, czyli producentów, których wyroby biuletyn z 1994 roku wymienia z nazwy. Na kartach charakterystyki jego chromonośnych produktów ogniotrwałych znajduje się zdanie: „The chrome compounds (Cr III) in this product may be altered to a hexavalent compound (Cr VI) under certain use conditions, such as exposure to alkali salts and/or high temperatures." Sprawdzono je na PLASTECH RUBY (wersja 02 z 1 kwietnia 2021), AUREX 30 SR (wersja 02 z 29 czerwca 2018), SFG (wersja 02 z 22 marca 2021) i RUBY (wersja 03 z 17 kwietnia 2020). [93]

Zdanie to umieszczono w sekcji 13, usuwanie. W zbadanych kartach słowo hexavalent nie występuje w żadnym innym miejscu, ani w sekcji 2, ani w sekcji 10. Zgodnie z załącznikiem D do OSHA 29 CFR 1910.1200 sekcja 10 wymaga podania „Possibility of hazardous reactions, including those associated with foreseeable emergencies" oraz „Hazardous decomposition products", a sekcja 7 „Precautions for safe handling"; tabela D.1 wskazuje sekcje od 12 do 15 jako niewiążące. Informacja o przemianie znajduje się więc w tej części karty, dla której nie istnieje obowiązek kontroli treści. Czyta ją ten, kto decyduje o klasyfikacji odpadu, a to następuje po demontażu. [94]

Składy pokazują, że alkaliczny partner reakcji jest obecny w kilku z tych produktów. SFG, cegła magnezjowo-chromowa, zawiera tlenek magnezu w ilości od 70 do 90 procent obok tlenku chromu(III) w ilości od 20 do 40 procent. RUBY zawiera glinian sodu od 2,5 do 10 procent obok tlenku chromu(III) od 2,5 do 10 procent. THERMOLITH, zaprawa chromowa z zawartością związków chromu od 80 do 100 procent i krzemianu sodu jako spoiwa od 2,5 do 10 procent, nie zawiera tej informacji. Producent przedstawia alkalia jako coś, na co produkt jest narażony z zewnątrz, podczas gdy w kilku jego własnych wyrobach są one składnikiem. [93]

Po stronie włókien brakuje zarówno informacji, jak i partnera reakcji. Karta charakterystyki Morgan SDS 252 w wersji z 1 czerwca 2015 roku obejmuje Cerachrome i Z-Blok w wykonaniu CR i wymienia refractories, fibers, aluminosilicate pod numerem CAS 142844-00-6 w ilości od 95 do 100 procent oraz tlenek chromu(III) do 3 procent; sekcja 10 podaje jako produkty rozkładu „None", a chrom(VI) nie występuje w całej karcie. W żadnej ze zbadanych kart włókien wapń nie pojawia się jako osobna pozycja, również nie w karcie Ceraform 130. Partner reakcji kryje się w definicji substancji za numerem CAS: dossier rejestracyjne ECHA opisuje tę grupę substancji jako amorficzne włókno szklane z dwutlenku krzemu i tlenku glinu z szeregiem dalszych tlenków, wśród nich wyraźnie tlenek wapnia, a definicja klasy substancji dopuszcza zawartość tlenków metali alkalicznych i ziem alkalicznych do 18 procent wagowych. [95, 96]

Dla tej samej reakcji istnieją zatem dwa przedstawienia. Producenci materiałów ogniotrwałych nazywają drogę przemiany i jej warunki, umieszczając tę informację w rubryce usuwania. Po stronie włókien droga ta nie jest nazwana, a partner reakcji nie pojawia się w kartach jako składnik.

Informacje bezpieczeństwa: stan dostawy i stan po użytkowaniu

Europejska instrukcja Rockwool do ProRox WM-S/SW zawiera już 1 maja 2023 roku, a nadal w wersji 1.1 z 1 stycznia 2025 roku, wyraźne wskazania na osady Cr(VI) po zastosowaniu wysokotemperaturowym, na ich rakotwórczość oraz na środki ochronne przy demontażu. Instrukcja europejska odnosi się szczególnie do wykonań z siatką ze stali nierdzewnej i (lub) drutem szyjącym ze stali nierdzewnej. [16, 24]

W przypadku Morgana punkty dotyczące reaktywności omawiają przede wszystkim stabilność włókien AES, rozkład lepiszcza i przemiany fazowe w wysokiej temperaturze. Także po użytkowaniu poruszane są kwestie pyłu włóknistego i pyłu krzemowego; ścieżki reakcji z powierzchniami przeciwnymi zawierającymi chrom w przebadanej brytyjskiej karcie charakterystyki SDS 418 nie wyjaśnia się. Aspen w niemieckiej informacji o wyrobie Pyrogel XTE nie opisuje znanych niebezpiecznych reakcji przy zwykłym stosowaniu, nie wspomina jednak o ścieżce chromianowej. Jest to konkretna luka dokumentacyjna do dalszego sprawdzenia odpowiednich kombinacji materiałów. Nie jest to wynik odnoszący się do wszystkich dokumentów tych producentów. [28, 29]

Dla oceny należy odróżniać stan dostawy od przewidzianego zastosowania termicznego i od stanu po demontażu. Włókno niesklasyfikowane jako niebezpieczne albo wyrób traktowany jako artykuł może po użytkowaniu być obciążony nowo powstałymi substancjami niebezpiecznymi. Rozstrzygające jest, czy informacja bezpieczeństwa obejmuje tę zmianę stanu dla przewidzianego kontaktu z podzespołami zawierającymi chrom.

Wiedza producenta od 2019 roku: [redacted]

Autor dysponuje korespondencją producenta [redacted] z sierpnia 2019 roku. Producent poinformował w niej swojego dostawcę izolacji spalin, że osady między izolacją spalin a przewodami spalin na silnikach [redacted] uzyskały pozytywny wynik badania na chrom(VI). Zagadnienie należy traktować jako substancję wzbudzającą szczególnie duże obawy (SVHC) z najwyższą pilnością. Jako przyczynę producent wskazał już wówczas stal nierdzewną zawierającą chrom, w szczególności plecionkę drucianą izolacji, w reakcji z wapniem z materiału izolacyjnego. Dodatkowo poinformowano, że problem występuje przy wszystkich typach silników. [52]

Tym samym droga powstawania zależna od wapnia była znana producentowi niemal cztery lata przed instrukcją techniczną [redacted] (2023). Odpowiada ona mechanizmowi, który opisują Udy w 1939, Paoletti w 2002 i Sayano w 2015 roku. [1, 11, 25, 50]

17. Analityka: metoda rozstrzyga o wyniku

Oznaczanie chromu(VI) nie jest oznaczaniem pierwiastka, lecz analityką specjacyjną. Mierzy się stopień utlenienia, a stan ten może zmienić się podczas przygotowania próbki. To, co aparat w końcu rejestruje, nie musi być tym, co występowało w próbce.

Amerykańska procedura EPA SW-846 Method 3060A, na której opiera się mineralizacja alkaliczna, wyraźnie wskazuje oba kierunki błędu. Z jednej strony warunki ekstrakcji nie mogą „not induce reduction of native Cr(VI) to Cr(III)", z drugiej metoda nie może „not cause oxidation of native Cr(III) contained in the sample to Cr(VI)". Do drugiego kierunku podano dalej: „Cr(VI) results obtained using this method may be biased high due to method-induced oxidation." [83]

Redukcja podczas mineralizacji

Jeżeli próbka zawiera składniki redukujące, chromian zostaje przemieniony, zanim będzie można go zmierzyć. W powłokach są to przede wszystkim cynk metaliczny i glin, a obok nich żelazo(II) i składniki organiczne. Badanie międzylaboratoryjne do niderlandzkiej NEN 5617 pokazuje rząd wielkości: przy próbce farby bez cynku uczestniczące laboratoria osiągnęły średnio 58 procent odzysku, przy 50 000 mg/kg cynku jeszcze 39 procent. W matrycy z 16 procentami cynku odzysk według NEN 5617 wynosił 0,2 procent, przy kolejnej procedurze akredytowanej 6,5 procent, a przy procedurze SEEF B.V. 35,3 procent. NEN 5617:2022 z tego powodu sama określa się jako półilościowa. [84, 85]

Matryca materiału izolacyjnego

W przypadku termicznych materiałów izolacyjnych sytuacja się zaostrza, ponieważ sama matryca jest partnerem reakcji: bogata w wapń, zasadowa, a w stanie używanym przesycona sadzą, olejem i produktami korozji. Znormalizowanej metody dla tej matrycy nie ma; nie istnieje ani metoda NEN, ani ISO, ani NIOSH dostosowana do materiałów izolacyjnych. ISO 15192:2021 jest przeznaczona dla odpadów i gleby. Przeniesione procedury dają według informacji zajmującego się tym laboratorium wyniki zaniżone o 20 do 30 procent w przypadkach łagodnych i wartości bliskie zera przy próbkach o dużej zawartości wapnia. Niderlandzkie laboratorium SEEF B.V. opracowało dla tej matrycy własną procedurę, która stabilizuje chrom(VI) w całym toku analitycznym i według własnych informacji osiąga na wzbogaconych próbkach materiałów izolacyjnych odzysk strukturalnie powyżej 80 procent. [85]

Filmy olejowe i fazy apolarne

Obok redukcji istnieje druga droga, na której próbka wskazuje za mało. Jeżeli powierzchnię przed pobraniem próbki potraktuje się olejem penetrującym, chromian przechodzi do fazy apolarnej i nie jest już dostępny dla pomiaru w środowisku wodnym. Chemicznie nic się przy tym nie dzieje; analit zostaje jedynie odjęty oznaczeniu.

SEEF B.V. określił to ilościowo dla WD-40. Stały chrom(VI) w bezpośrednim kontakcie z 2 ml WD-40, następnie rozpuszczony w wodzie bez chemii mineralizacji, dał odzysk 5,8 procent. Przy większych objętościach nie dało się już ustalić żadnego wiarygodnego stężenia, ponieważ chromian zbrylał się w fazie olejowej. Przy chromie(VI) już rozpuszczonym oraz przy pełnej mineralizacji efekt nie wystąpił (rozdział 26). [91]

Dla praktyki wynika z tego, że pobranie próbki po obróbce olejem lub smarem nie daje użytecznego wyniku. Dotyczy to zarówno olejów penetrujących, jak i past montażowych oraz środków konserwujących.

Pobieranie próbek: miejsce, powierzchnia i głębokość

Dotychczasowe podrozdziały dotyczą pomiaru na próbce. Od tego należy oddzielić pytanie, jaka próbka zostaje pobrana. W praktyce obok siebie funkcjonują cztery podejścia: wymaz patyczkiem lub swabem w małym miejscu, próbka powierzchniowa pobrana ścierką z następującą ekstrakcją, próbka materiału z izolacji oraz analiza fazowa wycinka, jaką Sayano i inni przeprowadzili metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Każde z tych podejść opisuje miejsce, w którym jest stosowane. [11]

Powstawanie zachodzi tam, gdzie spotykają się stal stopowa z chromem, składnik zasadowy, tlen i temperatura. W obrębie jednego kompletu izolacji warunki te nie są jednorodne, kontakt i temperatura zmieniają się na powierzchni. Obciążenie występuje zatem plamiście. To, jaki wynik powstanie, zależy od tego, gdzie pobrano próbkę. Francuskie badanie terenowe pokazuje tę samą zależność w obrębie jednej instalacji (rozdział 19).

Do tego dochodzi głębokość. Analiza fazowa obejmuje cienką warstwę brzegową i tylko udziały krystaliczne powyżej swojej granicy wykrywalności (rozdział 3). Chromian powstały wewnątrz izolacji na powierzchni styku z elementem lub między warstwami leży poza tym zakresem. Test przez przetarcie obejmuje to, co znajduje się na dostępnej powierzchni i daje się zetrzeć. Próbka materiału obejmuje pobrany fragment.

Dla systemu izolacyjnego o powierzchni kilku metrów kwadratowych wynika z tego asymetria. Wynik dodatni dowodzi obecności i jest tym samym rozstrzygający. Wynik ujemny dowodzi braku stwierdzenia w badanym miejscu, na badanej głębokości i do granicy wykrywalności metody. Kolejne próbki ujemne powiększają zbadaną powierzchnię, nie pokrywają jednak powierzchni całkowitej; dodatkowa próbka w innym miejscu może wypaść dodatnio. Liczba próbek, która potwierdzałaby nieobecność na całej powierzchni, jest praktycznie nieosiągalna.

Jako ocena: te metody są metodami wykrywania, a nie metodami dopuszczenia. Stwierdzają obciążenie i ograniczają jego zakres. Powierzchni nie dopuszczają. Kto używa ich w tym celu, zrównuje brak stwierdzenia z dowodem nieobecności.

Co z tego wynika dla oceny ryzyka

Wynik analizy chromu(VI) bez podania odzysku w tej samej matrycy nie jest stwierdzeniem o zawartości. Metoda EPA wyciąga z tego konsekwencję i wymaga próbek wzbogaconych przed mineralizacją, rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych, z zakresem akceptacji odzysku od 75 do 125 procent; poza tym zakresem całą serię należy powtórzyć. [83]

Jeżeli tego podania brakuje, możliwe są dwa błędne wnioski. Wynik zbyt niski prowadzi do tego, że istniejące obciążenie uznaje się za nieistotne i zaniecha się środków ochronnych. Wynik podwyższony metodycznie prowadzi do tego, że środki podejmuje się w niewłaściwym miejscu. Dla ochrony pracy pierwszy przypadek waży więcej, ponieważ może prowadzić do dopuszczenia, pod którym nie leży faktyczna wolność od chromianu.

Nie jest to ocena poszczególnych laboratoriów. Wymienione procedury są odpowiednie dla matryc, dla których je opracowano, i wykonywane są fachowo. Rzecz dotyczy czego innego: chrom(VI) jest zależny od matrycy, a procedura opracowana dla gleby lub odpadów nie daje na używanym, bogatym w wapń materiale izolacyjnym porównywalnego wyniku.

Wynika z tego wymóg wobec każdego sprawozdania z badań: metoda, matryca i odzysk w tej matrycy należą do sprawozdania, a nie tylko wartość liczbowa. I wynika z tego jednocześnie, dlaczego niemiecka TRGS 561 nie opiera się na pomiarze, lecz na domniemaniu obecności: dopóki odzysk w tej matrycy nie jest udokumentowany, wynik zerowy nie jest dowodem nieobecności.

18. Przepisy w porównaniu: jedna miara, pięć ujęć

Dla wszystkich państw członkowskich nadrzędnie obowiązuje dyrektywa 2004/37/WE w brzmieniu obowiązującym. Od 17 stycznia 2025 roku ustala ona wiążącą wartość graniczną 0,005 mg/m³ dla związków chromu(VI); przedtem obowiązywało 0,010 mg/m³, a przy spawaniu i cięciu plazmowym 0,025 mg/m³. [86]

Miarę dla omawianego tu zagadnienia wyznaczają Niemcy. GefStoffV i TRGS 561 są jedynymi z tych przepisów, które wyraźnie omawiają powstawanie związków chromu(VI) na gorących elementach ze stali stopowej z chromem i wyprowadzają z tego reżim ochronny, nie wymagając uprzedniego pomiaru. Dla związków chromu(VI) nie ma stężenia akceptowalnego; TRGS 561 przyjmuje jako miarę oceny 0,001 mg/m³ we frakcji wdychalnej, co odpowiada jednocześnie stężeniu tolerowanemu według TRGS 910. [87]

Pozostałe przepisy można czytać jako odbicie tej miary.

Ramy	Podstawa	Wartość graniczna w powietrzu
Niderlandy	Arbobesluit, lista substancji rakotwórczych SZW	0,001 mg/m³ jako Cr
Zjednoczone Królestwo	COSHH Regulations 2002, EH40	0,01 mg/m³, wartość średnia 8-godzinna; 0,025 mg/m³ generowane przez proces [42]
Stany Zjednoczone	OSHA 29 CFR 1910.1026	PEL 5 µg/m³, Action Level 2,5 µg/m³

Wartości liczbowe rozchodzą się o czynnik 10. Wszystkie odnoszą się do zawartości chromu, żadna do konkretnego związku. Odstęp jest jednak mniejszy, niż się wydaje: Zjednoczone Królestwo ma wprawdzie wartość najwyższą, wymaga jednak dla substancji rakotwórczych zgodnie z COSHH Regulations jednocześnie minimalizacji do poziomu rozsądnie wykonalnego, tak że wartość graniczna nie opisuje tam dopuszczalnego poziomu pracy. Arkusz informacyjny INDG346 tej samej instytucji nadal podaje wartość 0,05 mg/m³, która obowiązywała do 17 stycznia 2020 r. [88].

Stężenie w powietrzu opisuje przy tym tylko jedną z dwóch dróg narażenia. Pyły zawierające chrom(VI) nie rozkładają się w obszarze pracy równomiernie, a przy pracach na izolowanych gorących elementach narażenie przez skórę może być oceniane wyżej niż narażenie przez drogi oddechowe. Obie drogi należy oceniać oddzielnie. Przepis amerykański nakazuje odzież ochronną, obszary przebierania i mycia oraz zakaz zdmuchiwania sprężonym powietrzem; przepisy niemieckie prowadzą związki chromu(VI) jako wchłaniane przez skórę i wymagają odpowiednich środków według TRGS 401.

W przypadku popiołów ze spalania obowiązuje to samo. Także tam zagrożenie przez drogi oddechowe i przez skórę należy oceniać oddzielnie, a szczególną wagę ma zapobieganie przenoszeniu z obszaru zanieczyszczonego, które dotyczy jednocześnie ochrony pracy i ochrony środowiska.

Prawo zamówień publicznych: amerykańska klauzula DFARS 252.223-7008

Obok ochrony pracy w Stanach Zjednoczonych obowiązuje prawo zamówień publicznych. Klauzula DFARS 252.223-7008 „Prohibition of Hexavalent Chromium" obowiązuje od 5 maja 2011 roku i jest zgodnie z DFARS 223.7306 włączana do umów Departamentu Obrony; ostatnia zmiana pochodzi z 25 kwietnia 2024 roku. Podstawą jest memorandum „Minimizing the Use of Hexavalent Chromium" Under Secretary of Defense for Acquisition, Technology and Logistics z 8 kwietnia 2009 roku. [89, 90]

Zabroniona jest dostawa przedmiotu lub wyrobu budowlanego, który zawiera chrom(VI) „in a concentration greater than 0.1 percent by weight in any homogenous material", a także dostawa przedmiotów, przy których chrom(VI) musiałby być w późniejszych fazach utrzymania usuwany albo nakładany na nowo. Za materiał jednorodny uznaje się zgodnie z definicją z ustępu (a) materiał, którego nie da się rozdzielić mechanicznie i który ma jednolity skład w całej masie; powłoki powierzchniowe liczą się wyraźnie jako odrębny materiał jednorodny. Wyjątek z ustępu (b)(2) obejmuje „hexavalent chromium produced as a by-product of manufacturing processes". Ustęp (d) zobowiązuje do przekazania klauzuli wszystkim podwykonawcom w zakresie dostaw, usług konserwacji i napraw oraz wyrobów budowlanych. [89]

Dla izolowanych gorących elementów wynikają z tego trzy punkty. Masą odniesienia dla 0,1 procent jest materiał jednorodny, tak że cienka warstwa osadu lub powłoki zawierająca chromiany liczona jest względem masy tej warstwy, a nie względem masy podzespołu. Wyjątek sformułowano dla procesów wytwarzania i według jego brzmienia nie obejmuje on chromianu, który powstaje dopiero w czasie eksploatacji. Obowiązek przekazania rozciąga klauzulę na usługi konserwacji i napraw. To, czy izolacja zawierająca wapń na gorącym elemencie ze stali stopowej z chromem, która przy każdym remoncie wymaga usunięcia chromianu, podpada pod drugi wariant zakazu, jest kwestią wykładni, na którą brzmienie przepisu pozwala.

19. Filozofia testów szybkich i francuskie badanie polowe

Informacje techniczne firm Caterpillar, MAN, a w szczególności Rockwool, podążają częściowo za stopniowaną logiką rozpoznania i reakcji:

1. Najpierw szuka się widocznych żółtych, żółtawych lub pomarańczowych osadów.

2. Przy takim widocznym powodzie stosuje się kolorymetryczny test szybki albo zaleca badanie laboratoryjne.

3. Szczególne środki ochronne wiąże się następnie z pozytywnym wynikiem badania albo z konkretnym podejrzeniem.

Takie postępowanie ma zrozumiały cel jako orientacyjna procedura ostrzegawcza i przesiewowa. Wynik pozytywny jest wiarygodnym sygnałem ostrzegawczym i wymaga środków ochronnych. Nie jest ona jednak odpowiednia, by z wyniku negatywnego wnioskować o nieobecności zanieczyszczenia Cr(VI).

W instrukcji ProRox badanie na Cr(VI) jest powiązane z osadami o budzącej zastrzeżenia barwie. Obok tego instrukcja wymaga przy demontażu takich osadów środków ochronnych. Logika rozpoznania wzrokowego nie obejmuje jednak niezawodnie każdego zanieczyszczenia i nie może być rozumiana jako zwolnienie przy braku barwy lub negatywnym teście szybkim.

Jako logika dopuszczenia lub zwolnienia nie jest to merytorycznie nośne. Konstelacja materiałowa złożona z gorącego elementu ze stali stopowej z chromem, tlenków zasadowych, tlenu i temperatury uzasadnia już konkretne podejrzenie. Negatywny test szybki nie redukuje tego podejrzenia do zera, ponieważ jego czułość, reprezentatywność poboru próbek, niejednorodność powierzchni i badane miejsce są ograniczone. Także późniejsza obróbka chemiczna lub „neutralizacja" już istniejących pozostałości nie zastępuje ani zapobiegania ścieżce powstawania, ani wiarygodnego dowodu skuteczności w warunkach kontrolowanych.

Miara zapobiegania według niemieckiej TRGS 561

Punkt 5.9.3 niemieckiej TRGS 561 wskazuje tlenki metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych z materiałów izolacyjnych lub past montażowych jako czynnik wpływający. Ustęp 5 wymaga środków ochronnych według punktów 4.1 i 4.2 oraz środków uzupełniających, jeżeli narażenie na chrom(VI) występuje albo nie można go wykluczyć. Udziały tlenków zasadowych są zatem w obciążonym termicznie układzie materiałowym wskazaniem na zagrożenie; podejście ochronne nie rozpoczyna się dopiero przy pozytywnym wyniku badania. [19]

Poniższe francuskie badanie polowe pokazuje praktyczną konsekwencję tej filozofii testów szybkich bezpośrednio.

Francuskie badanie polowe: dlaczego negatywne testy szybkie nie pozwalają odwołać alarmu

Francuskie badanie Passerona i in. (2025) przy konserwacji silników wysokoprężnych i okrętowych pokazuje kolejny, praktycznie istotny poziom: zanieczyszczenie chromem(VI) może zostać pominięte przy wzrokowych kolorymetrycznych testach szybkich.

Przedsiębiorstwo stosowało wewnętrznie testy kolorymetryczne i wiązało z nimi decyzje zapobiegawcze. Autorzy badania porównali te testy w tych samych miejscach poboru z próbkami przetarcia powierzchni, które badano na Cr(VI) metodą chromatografii jonowej. Wynik był jednoznaczny:

Miejsce poboru na silniku pojazdu	Wynik laboratoryjny Cr(VI)	Wzrokowy kolorymetryczny test szybki
Kolektor wylotowy	127 ng	Najwyżej słabo dostrzegalnie pozytywny
Turbosprężarka	869 ng	Negatywny
Śruba na wylocie turbosprężarki	1646 ng	Pozytywny

Wartości są bezwzględnymi ilościami Cr(VI) na próbkę, a nie stężeniami odniesionymi do powierzchni.

Negatywny test szybki na turbosprężarce przy wyniku laboratoryjnym 869 ng Cr(VI) jest wyraźnym wynikiem fałszywie negatywnym. Autorzy stwierdzają ponadto, że kilku pozytywnych próbek powierzchniowych wzrokowe testy kolorymetryczne nie wykryło. Wnioskują z tego wyraźnie, że testy te należy stosować z ostrożnością.

Dla wiarygodnej oceny zanieczyszczenia powierzchni konieczne są reprezentatywne próbki przetarcia i laboratoryjne oznaczenia Cr(VI). Oceniają one inną część zagrożenia niż pomiary powietrza odniesione do czynności. Drogi narażenia należy rozpatrywać każdą samodzielnie, zgodnie z rozdziałem 24.

D. Pojazdy

20. Silniki pojazdów i komory silnika

Ostrzeżenia dotyczące pojazdów łączą przemysłową drogę powstawania z obszarem konserwacji samochodowej. [redacted] opisuje powstawanie na gorących powierzchniach podzespołów wylotu spalin zawierających chrom. [redacted] wskazuje faktycznie stwierdzone zanieczyszczenia, wyraźnie odnosi się do prac w komorze silnika wszystkich modeli i uwzględnia obok wdychania także kontakt ze skórą oraz przeniesienie z ręki do ust. Oba dokumenty nie wskazują rozstrzygającej specjacji jako chromian wapnia lub chromian sodu. [22, 23]

Konkretne zastosowanie motoryzacyjne: Morgan Superwool Plus Heat Shield

Morgan reklamuje Superwool Plus Heat Shield w karcie wyrobu 09/2019 wyraźnie do osłon termicznych pojazdów obciążonych drganiami. Chodzi o elastyczną matę włóknistą wapniowo-magnezowo-krzemianową, a nie o sztywną płytę z krzemianu wapnia. Karta podaje następujący skład tlenkowy i temperatury stosowania. [48]

Dane w karcie wyrobu	Wartość
SiO_2	62–68 %
CaO	26–32 %
MgO	3–7 %
Powierzchnia gorąca, praca ciągła	750 °C
Powierzchnia gorąca, krótkotrwały szczyt	850 °C

Przedstawienie bezpieczeństwa omawia biotrwałość i klasyfikację włókien; ostrzeżenia dotyczącego chromianów brakuje. Tabela dostępności w karcie wymienia Europę. [48]

Strona systemowa Morgana opisuje Superwool Plus jako opcję izolacyjną wewnątrz obudów ze stali nierdzewnej. Wymienione zastosowania to katalizatory, kolektory wylotowe samochodów osobowych, zastosowania turbo w pojazdach terenowych oraz kolektory wylotowe w żegludze i wytwarzaniu energii. Jako materiały obudów wymienia się między innymi austenityczne i ferrytyczne stale nierdzewne. [49]

Tym samym udokumentowane jest celowe wprowadzanie na rynek materiału izolacyjnego zawierającego wapń do zastosowań na gorących elementach w motoryzacji. Chemię włókna, powierzchnię kontaktową lub obudowę zawierającą chrom oraz obciążenie termiczne należy oceniać łącznie. Zawartość podana jako CaO jest wskazaniem na zagrożenie; jej dostępność reakcyjną należy sprawdzić w konkretnym układzie. Zwolnienie włókna wyjściowego nie obejmuje późniejszego powstawania substancji niebezpiecznych. Wykazana w rozdziale 10 ścieżka na granicy faz uzasadnia konkretne pytanie o zgodność i o informację. [11, 48, 49]

Konsekwencje dla pojazdów

W pojeździe dowodnie zanieczyszczonym Cr(VI) wynik dotyczący substancji niebezpiecznej jest jednocześnie właściwością pojazdu i jego podzespołów. Dotyczy on bezpiecznej obsługi, utrzymania, ponownego użycia podzespołów oraz kosztów koniecznego usunięcia. Powstaje tym samym samodzielne pytanie o stan wyrobu i o wycenę pojazdu. Dostępne ostrzeżenia producentów i wyniki badań powierzchni dają do tego konkretny punkt wyjścia techniczny. [5, 22, 23]

Jakie następstwa w pojeździe należy ująć

Obszar	Konkretne następstwo w pojeździe	Zrozumiała podstawa
Konserwacja i obsługa	Pozostałości dostępne dotykowo lub uwalniane przy pracach mogą wymagać szczególnych metod pracy; dotyczyć to może także pomocy drogowej i czynności przewidzianych dla posiadacza.	Wyniki odniesione do podzespołu i czynności, dostępność, uwalnianie oraz instrukcje producenta. Zanieczyszczenie komory silnika należy ujmować odrębnie od obciążenia wnętrza pojazdu.
Usunięcie i nawracanie	Dekontaminacja, w razie potrzeby wymiana obciążonych elementów izolacyjnych oraz zmiana kontaktu reaktywnego. Nawracające obciążenie może powodować powtarzający się nakład.	Zakres i koszty prac; kontrola skuteczności i wyniki po ponownej eksploatacji termicznej.
Koszty i wartość pojazdu	Dodatkowe koszty konserwacji i unieszkodliwiania, czasy przestoju oraz w razie potrzeby pozostała utrata wartości pomimo usunięcia.	Faktury, udokumentowane ograniczenia użytkowania i ocena rzeczoznawcy. Ogólna utrata wartości wyłącznie z powodu nazwy substancji nie jest wiarygodnym określeniem kwoty.
Informacja dla posiadacza i rynku	Informacja o dotkniętych wykonaniach, istotnych czynnościach, ochronie i usunięciu; przekazanie niezależnym warsztatom, nabywcom pojazdów używanych i operatorom flot.	Datowane ostrzeżenia, ich faktyczne rozpowszechnienie oraz przypisanie dotkniętych wykonań pojazdów i podzespołów.

Technicznie sprawny silnik nie odpowiada rozstrzygająco na pytanie o bezpieczną obsługę i zwykłe warunki konserwacji. Podobnie ostrzeżenie skierowane do warsztatów autoryzowanych należy oceniać odrębnie od tego, czy wymaganą informację otrzymują posiadacze, niezależne zakłady naprawcze i późniejsi nabywcy. Rozstrzygająca jest konkretna czynność: otwarcie pokrywy silnika, uzupełnianie płynów czy pomoc drogowa należy badać pod kątem faktycznie dostępnych miejsc obciążonych; narażenia przy każdej z tych czynności nie zakłada się z góry.

Trwałe usunięcie techniczne musi traktować łącznie istniejące zanieczyszczenie i przyczynę możliwego ponownego powstawania. Jeżeli reaktywne połączenie materiałów pozostaje zachowane, skuteczność jednorazowego czyszczenia należy sprawdzić także po ponownej eksploatacji. Chromian może powstać dopiero w czasie użytkowania, chociaż rozstrzygająca dla tego konstelacja materiałów i kontaktu istniała już przy dostawie. Dla przypisania należy ustalić stan seryjny, obciążenie termiczne i późniejsze przebudowy. [11, 22, 23, 26, 38]

Prawne punkty zaczepienia w UE

Droga badania	UE
Pojazd jako przedmiot kupna	W sprzedaży konsumenckiej oczekiwane bezpieczeństwo i zwykła użyteczność należą do zgodności z umową. W razie niezgodności z umową w rachubę wchodzą naprawa lub dostawa zastępcza, a przy spełnieniu odpowiednich przesłanek obniżenie ceny lub zakończenie umowy. [46]
Bezpieczeństwo i środki urzędowe	Rozporządzenie o pojazdach 2018/858 reguluje usunięcie i informację w razie niezgodności, odpowiednio poważnego ryzyka. Zakwalifikowanie typu pojazdu obciążonego chromianami wymaga konkretnej oceny ryzyka. [47]

Unijne przepisy o sprzedaży konsumenckiej dotyczą roszczeń wobec sprzedawcy po wdrożeniu krajowym; artykuły 7, 10 i 13 dyrektywy 2019/771 łączą wymagania bezpieczeństwa z chwilą dostawy, okresem odpowiedzialności i środkami naprawczymi. W przypadku flot firmowych i urzędowych należy natomiast sięgnąć do odpowiednich umów zakupowych i krajowych przepisów o wadach. Przyczyna materiałowa po stronie dostawcy nie uchyla oceny sprzedanego pojazdu jako całości. [46]

Artykuł 14 rozporządzenia 2018/858 jest konkretnym podejściem do sprawdzenia koniecznych środków producenta. To, czy konkretną konstelację Cr(VI) należy zakwalifikować jako niezgodność, odpowiednio jako poważne ryzyko, jest kwestią oceny wymagającą opracowania. [47]

Uzasadniona wada pojazdu i koszty jej usunięcia otwierają drogę badania ekonomicznego. Choroba nowotworowa nie jest warunkiem roszczeń z tytułu wad w prawie sprzedaży. Środki urzędowe według rozporządzenia 2018/858 podlegają jego własnym przesłankom. [46, 47]

E. Pozostałości ze spalania: popioły, osady kotłowe, kremacje

21. Popioły ze spalania i osady kotłowe

Obszar badania obejmuje wyraźnie resztki popiołu pozostające na ruszcie, popiół denny, pozostałości z komory spalania i osady na gorących elementach ze stali stopowej z chromem, dodatkowo do popiołów lotnych, filtrowych i kotłowych. Frakcje te są różnymi matrycami próbek. Chrom może pochodzić z materiału spalanego; przy kontakcie z podzespołami ze stali stopowej z chromem należy ponadto uwzględnić ich chemię powierzchni i korozji. Wapń dostępny reakcyjnie i składniki alkaliczne mogą pochodzić z samych pozostałości. Izolacja jako źródło wapnia nie jest do tego warunkiem. [11, 26, 31-34]

Paoletti 2002: chromian wapnia w spalaniu odpadów

Już w 2002 roku Paoletti badała w niemieckim Forschungszentrum Karlsruhe zachowanie metali ciężkich tworzących oksyaniony w spalaniu odpadów komunalnych (rozprawa doktorska Uniwersytetu w Stuttgarcie, FZKA 6755). Doświadczenia termograwimetryczne z Cr_2O_3 i CaO w powietrzu syntetycznym wykazały szybki przyrost masy między 500 a 850 °C. Po godzinie w temperaturze 850 °C dyfrakcja rentgenowska wykazała sześciowartościowy $CaCrO_4$. W atmosferze obojętnej powstawał natomiast tylko trójwartościowy $Ca(CrO_2)_2$. [50]

Paoletti wnioskuje, że chromiany sześciowartościowe mogą powstawać tylko wtedy, „gdy ciśnienie cząstkowe tlenu w komorze spalania jest wystarczające". Podobnych reakcji oczekuje także z sodem, potasem, magnezem, strontem i barem. W instalacji pilotażowej TAMARA chrom rozpuszczony w eluacie DEV-S4 popiołów rusztowych występował przy współczynniku nadmiaru powietrza od 0,7 do 1,5 w 85 do 100 % jako Cr(VI); przy współczynniku 0,6 uwalnianie spadło o prawie dwa rzędy wielkości. [50]

Vehlow, Paoletti, Seifert i Sirini przedstawili wyniki w 2004 roku na WTERT Fall Meeting na Columbia University w Nowym Jorku, wraz z termograwimetrią Cr_2O_3 i CaO z produktem $CaCrO_4$. Droga powstawania była tym samym od 2004 roku przedstawiona także na międzynarodowym forum fachowym. [51]

Termiczna obróbka wtórna popiołów lotnych

Hu i in. opisują w 2015 roku utlenianie chromu przy spalaniu odpadów przez metale alkaliczne i metale ziem alkalicznych. Przeanalizowane streszczenie wydawnicze podkreśla dostępność wolnego CaO; składniki alkaliczne sprzyjają utlenianiu przy niższych temperaturach w związku z chłodzeniem spalin. Wapń związany w siarczanach lub glinokrzemianach należy rozpatrywać odrębnie pod kątem jego dostępności reakcyjnej. Wapń ogólny, odpowiednio zawartość tlenku podana jako CaO, sam jeszcze nie opisuje zatem przemiany w chromian wapnia. [31]

Już Hu i in. (2013) badają popioły lotne z pięciu chińskich spalarni odpadów i ich termiczną obróbkę wtórną przy 1023-1323 K, co odpowiada około 750-1050 °C, w powietrzu lub w azocie. Streszczenie wydawnicze opisuje powstawanie $CaCrO_4$ z Cr_2O_3 i CaO przy obróbce termicznej. Początkowo badane popioły wykazują wobec tego tylko niewielkie udziały Cr(VI) i małą wymywalność. Wynik dotyczy zmiany wskutek obróbki wtórnej; nie jest ogólnym stwierdzeniem o wszystkich popiołach surowych. [32]

Gong i in. (2017) uzupełniają ten aspekt dla chińskiego popiołu lotnego z oczyszczania spalin: po obróbce termicznej wymywanie chromu rośnie, podczas gdy wymywanie kilku innych metali się zmniejsza. Autorzy przypisują zmianę związkom Cr(VI), takim jak $CaCrO_4$. W eluacie mierzono chrom ogólny; ścieżka chromianu wapnia jest mechanistycznym wyjaśnieniem autorów, a nie samodzielnym dowodem specjacji Cr(VI) z tej serii pomiarowej. Lepsza immobilizacja poszczególnych metali nie pozwala zatem na ogólne zwolnienie w odniesieniu do chromu. [33]

Popioły rusztowe przy wyłączaniu: przebieg temperatury i dostęp tlenu

Przy wyłączaniu instalacji do konserwacji resztki popiołu pozostają na ruszcie zawierającym chrom, odpowiednio na powierzchniach gorących elementów ze stali stopowej z chromem, podczas gdy temperatura i atmosfera się zmieniają. Zdarzenie to należy odróżniać od transportu pyłu lotnego w czasie bieżącej eksploatacji.

Paoletti dostarcza elementy opisu tego zdarzenia: tlenek wapnia występuje w odpadach komunalnych w ilości około 3 %; chromian wapnia powstaje między 500 a 850 °C i powyżej 850 °C jest ponownie redukowany do chromianu trójwartościowego; tlen jest warunkiem koniecznym. Przy wyłączaniu ruszt i resztki popiołu przechodzą dokładnie przez to okno temperatur, podczas gdy wskutek dopalania i otwierania dopływa dodatkowy tlen. Dodatkowe powstawanie chromianów, odpowiednio ich nagromadzenie w pozostających resztkach, należy zatem chemicznie oczekiwać. [50]

Znaczenie atmosfery potwierdza także praca Leaching behavior of heat-treated waste ash (2006): autorzy badają popioły denne z dwóch japońskich komunalnych instalacji z rusztem i zmieniają temperaturę, stężenie tlenu i czas obróbki. Obróbka termiczna o mniejszej zawartości tlenu zmniejsza wymywalny Cr(VI). [43]

Że efekt ten jest znany, pokazuje procedura dotycząca popiołu drzewnego, która dopuszcza kontakt z tlenem celowo dopiero poniżej 200 °C, aby zapobiec powstawaniu Cr(VI) (Brill 2002, cytowane w raporcie niemieckiego Federalnego Urzędu Środowiska z 2019 roku, s. 72). Raport rozważa ponadto obróbkę wtórną popiołu kremacyjnego w atmosferze obojętnej. [44]

Bezpośrednich pomiarów porównawczych w spalarniach odpadów przed wyłączeniem i po nim dotychczas nie ma; określiłyby one rząd wielkości, a nie mechanizm.

Dla konkretnego problemu popiołu lub osadu należy przypisać frakcję, instalację, stan eksploatacyjny, pobór próbek, analitykę Cr(VI) i czynność.

Pomiar chromu ogólnego, badanie wymywalności i pomiar pyłu odniesiony do osoby odpowiadają na różne pytania.

22. Stan wiedzy w Europie o pozostałościach ze spalania

Region / źródło	Udokumentowana wiedza	Znaczenie dla oceny
UE, 2019: JRC-BREF [34]	Dokument referencyjny dotyczący spalania odpadów wskazuje chrom sześciowartościowy wśród metali problematycznych w odniesieniu do wymywania z popiołu dennego.	Wyraźne odniesienie środowiskowe. Ocena eluatu i środowiska nie zastępuje oceny narażenia na pył przy konserwacji i remoncie.

Region / źródło	Udokumentowana wiedza	Znaczenie dla oceny
Wielka Brytania: HSE / przypadek praktyczny [30, 40]	HSE wymaga oceny ryzyka związanego z popiołem lotnym i unikania popiołu unoszonego w powietrzu. Przypadek praktyczny opisuje Cr(VI) w osadach przy pracach remontowych.	Geograficznie Europa, prawnie odrębnie od UE. Przypadek opisuje konkretną czynność; nie jest reprezentatywnym badaniem reżimu ochronnego.

Także europejskie piśmiennictwo środowiskowe wyraźnie wskazuje Cr(VI): w europejskim dokumencie referencyjnym BAT dotyczącym spalania odpadów (JRC-BREF) z 2019 roku stoi on obok miedzi, molibdenu i cynku jako substancja problematyczna w odniesieniu do wymywania z popiołu dennego. Dla tego stwierdzenia przeanalizowano odpowiednie urzędowo indeksowane miejsce, a nie cały obszerny dokument. Perspektywa środowiskowa odpowiada na inne pytania niż ocena ochrony pracy odniesiona do czynności. [34]

Materiał Euro Environmental jest uwzględniony: opisuje osady pozytywne na Cr(VI) w ciągach kotłowych 2–6 niewskazanego z nazwy operatora brytyjskiego oraz narażenie przy konserwacji i remoncie. Opisane tam chłodzenie dotyczy drogi spalin przez kolejne ciągi kotłowe; nie należy go czytać jako pomiaru nowego powstawania chromianów przy wyłączaniu w czasie. Zgłaszane są monitoring powietrza i otoczenia, biomonitoring, obróbka siarczanem żelaza, odciąganie oraz obszary wydzielone. Brak liczbowych wartości przed i po; żółta barwa nie dostarcza wiarygodnej identyfikacji soli. Przypadek dokumentuje opracowanie konkretnego zagrożenia remontowego i uzupełnia odrębne pytanie o pozostałości na ruszcie. [30]

Obserwacje polowe dotyczące reżimu ochronnego

Obserwacje polowe w europejskich spalarniach odpadów pokazują, że ochrona przed obciążeniem chromianami jest wdrażana najwyżej częściowo. Nie wiąże się z tym systematyczna próba instalacji, konkretne serie pomiarowe ani ocena poszczególnych operatorów.

Wynikające z tego pytanie badawcze brzmi, czy oceny ryzyka obejmują także remont, otwieranie kotła, usuwanie osadów, czyszczenie, obsługę popiołów i przenoszenie. Należałoby ująć dotkniętą w danym przypadku frakcję pozostałości, specjację analityczną, uwalnianie przy czynności roboczej oraz praktycznie stosowane środki ochronne. Da się to odtworzyć na podstawie istniejących zezwoleń na pracę, sprawozdań pomiarowych i dokumentacji remontowej.

23. Kremacje i dalsze materiały spalane zawierające chrom

Niemiecki Federalny Urząd Środowiska (UBA) badał w 2019 roku z powodu ograniczeń prawnych 25 popiołów modelowych ze spalań pustych trumien w pięciu piecach kremacyjnych. Wszystkie zawierały Cr(VI). Przy ekstrakcji 0,01 M $CaCl_2$, popiół/roztwór 1:50, do roztworu przeszło średnio 17 % chromu ogólnego; chrom rozpuszczony występował w całości jako Cr(VI). Raport opisuje wnoszenie chromu wynikające z procesu oraz ryzyko dla gleby i wód gruntowych. Wapń występuje w istotnej części jako fosforan wapnia; wapń ogólny nie jest dowodem wolnego CaO. [44]

Emisje spalin, pozostający popiół i późniejsze uwalnianie z urny są odrębnymi drogami narażenia, odpowiednio drogami środowiskowymi. Współczynnik emisji nie opisuje stężenia w popiele; badanie eluatu nie opisuje obciążenia powietrza oddechowego. Związek techniczny jest jednak tym samym powodem badania: źródło chromu, dostępne reakcyjnie składniki zasadowe, przebieg temperatury i czasu oraz atmosferę procesu należy ujmować łącznie. To, jaka konkretna faza chromianowa powstaje, wyjaśnia odpowiednia analityka specjacyjna i fazowa.

Dowód z Porto 10216/21130 należy do pracy Ferreiry, Almeidy i Pinto (1999): Influence of temperature and holding time on hexavalent chromium formation during leather combustion. Badano resztki skóry. Według streszczenia wydawniczego Cr(VI) przed spalaniem wynosił poniżej 5 mg/kg; w popiołach powstawały istotne ilości zależne od temperatury i czasu przetrzymania. Źródło uzupełnia termiczną przemianę Cr(III) w Cr(VI) przy materiale spalanym zawierającym chrom. Przeanalizowano streszczenie; badanie nie dotyczy kremacji ludzkich. [45]

F. Zdrowie, regulacje, pytania otwarte i wniosek

24. Zdrowotne i ekologiczne konsekwencje chromianów

Produkty reakcji nie są istotne tylko chemicznie. Rozpatrywane tu chromiany wapnia i sodu są rakotwórcze; kontakt ze skórą, miejscowe działanie na skórę i możliwe wchłanianie należy oceniać dodatkowo do wdychania. Przy zranieniach poszczególne związki chromu(VI) mogą powodować ciężkie owrzodzenia skóry. [2, 3]

Pobieranie do komórki: koń trojański

Chromiany rozpuszczalne w wodzie mają tę samą strukturę co jony siarczanowe i fosforanowe. Komórka pobiera je dlatego swoimi drogami transportu siarczanu i fosforanu, jakby chodziło o zwykły anion odżywczy. Chrom(VI) dostaje się tak bez przeszkód do wnętrza komórki, podczas gdy chrom trójwartościowy niemal nie przenika błony komórkowej. [53]

Redukcja we wnętrzu komórki: uszkodzenia DNA i stres oksydacyjny

We wnętrzu komórki chrom(VI) jest redukowany przez askorbinian, glutation i cysteinę stopniowo, przez reaktywne stopnie przejściowe chrom(V) i chrom(IV), do stabilnego chromu(III). Powstają przy tym, według oceny Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem (IARC), addukty chrom(III)–DNA, wiązania krzyżowe DNA–białko i DNA–DNA, pęknięcia nici DNA, w tym pęknięcia dwuniciowe, oraz oksydacyjne uszkodzenia zasad. Przeważającą formą są addukty trójskładnikowe, w których chrom(III) łączy DNA z małymi cząsteczkami, takimi jak cysteina, histydyna, glutation czy askorbinian. Reaktywne produkty przejściowe redukcji wywołują dodatkowo stres oksydacyjny. [53]

W jądrze komórkowym to zatem chrom trójwartościowy uszkadza DNA. Rozpowszechnione zrównywanie chromu(III) z nieszkodliwością jest dlatego zbyt pochopne: rozstrzygające jest, czy chrom dostanie się do komórki.

Podstawa epidemiologiczna: kohorty przemysłu chromianowego

Działanie rakotwórcze nie jest wyprowadzone tylko z badań na zwierzętach, lecz udokumentowane u pracowników przemysłu chromianowego. Amerykański urząd ochrony pracy OSHA oparł wydaną w 2006 roku wartość graniczną 5 µg/m³ przede wszystkim na dwóch kohortach z produkcji chromianów: pracownikach zakładu w Baltimore (Gibb i in. 2000; 2357 mężczyzn, obserwowanych od 1950 do 1992 roku) oraz pracownikach zakładu w Painesville w stanie Ohio (Luippold i in. 2003). IARC klasyfikuje związki chromu(VI) jako rakotwórcze dla ludzi (grupa 1), z ustalonym działaniem na płuco i zaobserwowanymi związkami z nowotworami nosa i zatok przynosowych. [53, 54]

Klasyfikacja chromianów docelowych

Zgodnie ze zharmonizowaną klasyfikacją europejską chromian wapnia jest rakotwórczy kategorii 1B (H350) oraz bardzo toksyczny dla organizmów wodnych, powodujący długotrwałe skutki (H400, H410). Chromian sodu jest dodatkowo sklasyfikowany jako mutagenny, działający szkodliwie na rozrodczość, uczulający na skórę i żrący. [3]

Kontakt ze skórą

Kontakt ze skórą należy oceniać samodzielnie. Dłuższy kontakt może prowadzić do zapalenia skóry i owrzodzeń; część osób narażonych rozwija uczulenie alergiczne, przy którym już niewielkie ilości wywołują ciężkie reakcje skórne. Zanieczyszczone podzespoły, materiały izolacyjne, narzędzia i rękawice pozostają dlatego zagrożeniem także wtedy, gdy pomiar powietrza nie budzi zastrzeżeń. Niemiecka TRGS 561 wymaga przy kontakcie skóry ze związkami chromu(VI) szczególnych środków ochronnych. [19, 56]

Nie każdy chrom(VI) jest taki sam: poszczególne chromiany

W praktyce mówi się najczęściej ogólnie o „chromie(VI)". Takie uogólnienie szkodzi, ponieważ usuwa z pola widzenia poszczególne chromiany. Rozpuszczalność, zachowanie cząstek, czas przebywania w płucu i klasyfikacja różnią się znacznie. W brytyjskim doświadczeniu porównawczym na płucu szczura (Levy i in. 1986) chromiany trudno rozpuszczalne powodowały istotnie nowotwory płuc: chromian strontu u 43 i 62 ze 99 zwierząt, chromian wapnia jako kontrola pozytywna u 25 ze 100, chromian cynku natomiast tylko u 5, odpowiednio 3 ze 100. [55]

Chromian wapnia, główny produkt powstawania in situ na materiałach izolacyjnych zawierających wapń i w popiołach, należy tym samym do chromianów najsilniej działających w badaniach na zwierzętach. Ocena, która ujmuje tylko „chrom(VI)" i nie nazywa związku, zakrywa te różnice.

Wszystkie drogi narażenia należy oceniać osobno

Artykuł 3 ustępy 2 i 3 europejskiej dyrektywy 2004/37/WE wymaga oceny możliwych narażeń wraz z dalszymi drogami narażenia, w szczególności wchłaniania do skóry i przez skórę. Dla tych czynności należy uwzględnić następujące drogi, każdą samodzielnie, a następnie w ocenie całościowej: [18]

- Przez drogi oddechowe: uwalnianie i wdychanie pyłów chromianowych przy konserwacji, otwieraniu, demontażu, czyszczeniu lub obsłudze; tę drogę oceniają pomiary powietrza odniesione do czynności.
- Przez skórę: kontakt z zanieczyszczonymi podzespołami, materiałami izolacyjnymi, narzędziami, rękawicami lub cieczami; obciążenie skóry, możliwe wchłanianie i działanie miejscowe należy oceniać odrębnie.
- Doustnie: przeniesienie z ręki do ust przez zanieczyszczone ręce, przedmioty, żywność lub napoje; należy uwzględnić przebiegi pracy, higienę i przenoszenie.

Niskie stężenie w powietrzu nie jest ogólnym kryterium zwolnienia. Nie odpowiada ono na pytania o kontakt ze skórą, wchłanianie doustne czy zanieczyszczenie powierzchni. Niemiecka TRGS 561 wymaga w punkcie 3.3.4 szczególnych środków ochronnych przy kontakcie skóry ze związkami Cr(VI). [19]

Środowisko

Dla oczywistych tutaj związków docelowych istotne jest ponadto zagrożenie dla środowiska. Chromian wapnia i chromian sodu należy klasyfikować jako bardzo toksyczne dla organizmów wodnych, powodujące długotrwałe skutki (H410). Powstawanie tych chromianów dotyczy zatem jednocześnie ochrony pracy, zarządzania odpadami i pozostałościami oraz ochrony wód.

Okoliczność, że wyrób wyjściowy sprzedawany jest jako materiał izolacyjny, nie zmienia nic w istotności dla substancji niebezpiecznych produktów reakcji powstających przy obciążeniu termicznym zgodnym z przeznaczeniem.

Jak daleko chrom(VI) może rozprzestrzeniać się w środowisku, pokazuje przypadek Hinkley w Kalifornii, znany z filmu Erin Brockovich (2000): między 1952 a 1966 rokiem amerykańskie przedsiębiorstwo energetyczne PG&E stosowało chrom(VI) jako ochronę przeciwkorozyjną w wodzie chłodniczej stacji sprężarkowej. Ścieki trafiały przez nieuszczelnione zbiorniki do wód gruntowych i obciążyły obszar o długości około trzech kilometrów i szerokości półtora kilometra. [57]

Pogłębienie zagrożeń zdrowotnych drogą oddechową: Speer i in. (2022)

Przedłożona praca amerykańska bada cząstkowy chromian cynku ($ZnCrO_4$) na nienowotworowych, unieśmiertelnionych ludzkich fibroblastach oskrzelowych. Narażenie prowadzono dawkami 0,1, 0,2 i 0,3 µg/cm² przez 24, 72 i 120 godzin. Autorzy ujmują zmiany ekspresji mikroRNA metodą sekwencjonowania i sprawdzają wybrane wyniki dodatkowo metodą qPCR. Badany związek to chromian cynku, a nie chromian wapnia lub sodu. [39]

Zmienione mikroRNA dotyczą według bioinformatycznej analizy celów i szlaków sygnałowych centralnych obszarów powstawania nowotworu: niestabilności chromosomów, stanu zapalnego, stresu oksydacyjnego, omijania śmierci komórki i transformacji komórkowej. Mierzono zmiany ekspresji; nie każde wyprowadzone z nich działanie na gen lub szlak sygnałowy sprawdzono bezpośrednio jako punkt końcowy czynnościowy. Praca pogłębia tym samym mechanistyczne umiejscowienie cząstkowego obciążenia Cr(VI) na ludzkich komórkach płuca. [39]

Dla oceny pyłów chromianowych jest to istotne odniesienie biologiczne: komórkowe procesy regulacji i naprawy mogą być dotknięte, nawet jeżeli późniejsze badanie rutynowe nie odtworzy wcześniejszego narażenia. Dawka w kulturze komórkowej w µg/cm² nie jest jednak stężeniem w powietrzu w µg/m³; seria doświadczalna nie jest ani kohortowym badaniem inhalacyjnym, ani pomiarem ryzyka choroby w konkretnej instalacji. Przy przenoszeniu na inne chromiany należy nadal uwzględniać związek, rozpuszczalność, zachowanie cząstek i faktycznie pobraną dawkę. [39]

Pomiar powietrza, biomonitoring i działanie długotrwałe to różne poziomy

Pomiar powietrza na stanowisku pracy opisuje objętą próbą czynność i przedział czasu. Chrom w moczu służy ocenie pobranego obciążenia chromem; brytyjska EH40 prowadzi wartość biologiczną jako chrom w moczu, a nie jako bezpośredni pomiar specjacji Cr(VI). Taka wartość nie odtwarza ani niezawodnie obciążenia dawno minionego, ani już powstałych zmian genotoksycznych. Tych trzech poziomów nie wolno zatem stosować jako wzajemnych dowodów zastępczych. [39, 42]

W brytyjskiej ochronie pracy brytyjski urząd HSE również wymaga rozpatrzenia wszystkich dróg wchłaniania, w tym skóry i połknięcia; przy substancjach rakotwórczych narażenie należy zmniejszyć w stopniu tak dużym, jak jest to rozsądnie praktycznie możliwe. Brytyjski przypadek praktyczny prowadzony jest dlatego jako odrębny europejski dowód zastosowania, a nie jako dowód obecnie obowiązującego prawa UE czy wspólnej europejskiej wartości granicznej. [41]

25. Wytworzony przemysłowo czy powstały in situ: nierówna kontrola

Związki chromu(VI) rozpatrywane są w przepisach i w przestrzeni publicznej niemal wyłącznie w ich postaci wytwarzanej przemysłowo, tak jak opisuje ją patent Udy'ego jako produkt celowej metody. Dla tej postaci obowiązują surowe wymagania: wytwarzanie i stosowanie podlegają w UE obowiązkowi uzyskania zezwolenia, a w przyszłości ograniczeniu, stanowiska pracy są nadzorowane, emisje ograniczone, a mieszaniny, takie jak farby i podkłady zawierające chromiany, noszą oznakowanie zagrożenia z piktogramem i zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia H350. [1, 3, 59]

Powstawanie in situ pozostaje natomiast w znacznej mierze niezauważone albo jest wypierane. Chromian wapnia i chromian sodu powstają w czasie eksploatacji zgodnej z przeznaczeniem na gorących elementach, w materiałach izolacyjnych i w pozostałościach ze spalania, bez tego, by producent wprowadzał je do obrotu, bez oznakowania i najczęściej bez karty charakterystyki, która opisywałaby stan po użytkowaniu. Narażeni są monterzy, technicy serwisu, izolatorzy, mechanicy samochodowi, personel remontowy i pracownicy unieszkodliwiania odpadów, często nie wiedząc o tym. Następstwa zdrowotne są takie same jak przy postaci wytwarzanej przemysłowo: rak płuca, rak nosa i zatok przynosowych, owrzodzenia skóry i alergiczne kontaktowe zapalenie skóry. Dochodzi do tego obciążenie gleby i wód przez pyły, popioły i odpady. [53, 56]

Rozwój regulacyjny

Australia wykonuje już krok w kierunku minimalizacji: od 1 grudnia 2026 roku australijski urząd Safe Work Australia nie wydaje już wartości dopuszczalnych na stanowisku pracy dla genotoksycznych czynników rakotwórczych bez wartości progowej; związki chromu(VI) wyraźnie do nich należą. Miejsce wartości granicznej zajmuje obowiązek wyeliminowania narażenia albo zminimalizowania go w stopniu tak dużym, jak jest to rozsądnie wykonalne (SFAIRP, porównywalne z zasadą ALARP). [58]

W UE Europejska Agencja Chemikaliów ECHA zaproponowała w kwietniu 2025 roku ograniczenie substancji chromu(VI), które ma zastąpić dotychczasowe postępowanie o udzielenie zezwolenia. Zgodnie z nim dopuszczalne mają pozostać już tylko określone zastosowania na surowych warunkach, z wartościami dopuszczalnymi na stanowisku pracy między 0,1 a 5 µg Cr(VI)/m³ w zależności od zastosowania oraz z granicami emisji do powietrza i wody; wszystkie pozostałe zastosowania byłyby zabronione. [59]

Rozstrzygające jest przy tym szerokie pojęcie stosowania z europejskiego rozporządzenia REACH. Zgodnie z artykułem 3 punkt 24 „zastosowanie" oznacza każde „przetwarzanie, formulację, zużywanie, przechowywanie, przetrzymywanie, obróbkę, napełnianie pojemników, przenoszenie z jednego pojemnika do innego, mieszanie, produkcję wyrobu lub każde inne wykorzystanie". Już przechowywanie zdemontowanej izolacji termicznej zanieczyszczonej pyłami chromianowymi może według tego stanowić zastosowanie; ponowne użycie takiej izolacji jest zastosowaniem tym bardziej. Jeżeli nie mieści się ono w zastosowaniach dopuszczonych w przyszłości, jest zabronione. [60]

Nierówna kontrola w praktyce: porównanie z azbestem

Nierówne traktowanie nie kończy się na przepisach, lecz utrwala się w praktyce. Chrom(VI) wytwarzany przemysłowo jest stosowany w instalacjach zamkniętych, podlega obowiązkowi zezwolenia, jest oznakowany, dostarczany z kartą charakterystyki i obsługiwany przez przeszkolony personel. Chrom(VI) powstający in situ napotyka się natomiast jako osad na powierzchni. Nie ma producenta, nie ma dostawcy, nie ma oznakowania i nie ma karty charakterystyki. Wypada przez to z kategorii substancji niebezpiecznej i trafia do kategorii zabrudzenia. Odpowiednio też jest traktowany: szmatą, szczotką, odkurzaczem, sprężonym powietrzem i preparatami w aerozolu, przez obecny na miejscu personel utrzymania ruchu i sprzątający. Również rozpowszechnione pojęcie „neutralizacja" pochodzi z tego świata językowego, a nie z prawa o substancjach niebezpiecznych.

Porównanie z azbestem pokazuje lukę. Obie substancje są sklasyfikowane jako rakotwórcze dla człowieka, a w obu przypadkach zagrożenie powstaje nie w stanie wbudowanym, lecz wtedy, gdy przy konserwacji, demontażu lub czyszczeniu uwalnia się pył. Dla azbestu powstał z tego zamknięty reżim proceduralny. Niemiecka TRGS 519 w wersji z 28 lutego 2025 roku wymaga w punkcie 3.2, aby prace rozbiórkowe, sanacyjne i konserwacyjne zgłaszać właściwemu organowi „spätestens 7 Tage vor Beginn der Arbeiten anzuzeigen", czyli najpóźniej siedem dni przed ich rozpoczęciem. Punkt 2.7 reguluje wymagane kwalifikacje i ich potwierdzenie, punkty od 5.1 do 5.3 osobę odpowiedzialną, nadzorującego i personel fachowy. Dla wyrobów azbestowych słabo związanych punkty od 14.1 do 14.3 wymagają wygrodzenia i środków wentylacyjnych oraz śluz osobowych i materiałowych. [97]

Dla chromianów powstających in situ nie istnieje nic z tego. Nie ma obowiązku zgłoszenia przed rozpoczęciem prac, nie ma odrębnych kwalifikacji, nie ma przewidzianego nadzorującego, nie ma systemu stref czystej i brudnej ani dopuszczonych firm specjalistycznych. Niemiecka TRGS 561 wymaga środków ochrony indywidualnej, pracy niskopylnej i oceny możliwości substytucji (rozdział 6), nie tworzy jednak reżimu proceduralnego ze zgłoszeniem, potwierdzeniem kwalifikacji i wygrodzeniem. Nikomu nie przyszłoby do głowy, aby płytę zawierającą azbest samodzielnie potraktować preparatem w aerozolu i następnie przetrzeć. Przy gorącym elemencie obciążonym chromianami jest to właśnie zwykła praktyka.

Klasyfikacja w dwóch punktach przemawia wręcz przeciwko temu nierównemu traktowaniu. Chromian sodu nosi trzy zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia związane ze skórą: działa szkodliwie w kontakcie ze skórą (H312), powoduje oparzenia (H314) i może powodować reakcję alergiczną skóry (H317) [65]; azbest w klasyfikacji zharmonizowanej nie nosi żadnego. Chromian wapnia i chromian sodu są ponadto sklasyfikowane jako działające bardzo toksycznie na organizmy wodne z długotrwałymi skutkami (H400, H410) [64, 65], podczas gdy zharmonizowana klasyfikacja azbestu z Carc. 1A (H350) i STOT RE 1 (H372) nie wykazuje zagrożenia dla środowiska [98]. W wymiarze skórnym i środowiskowym chromiany są więc sklasyfikowane surowiej niż substancja, dla której obowiązuje zamknięty reżim proceduralny.

Ocena kontaktu ze skórą prowadzi przy tym bezpośrednio do najwyższego stopnia. Niemiecka TRGS 401 w wersji z października 2022 roku, ostatnio zmieniona 19 września 2024 roku, klasyfikuje zagrożenie według rodzaju kontaktu w tabeli 2 rozdziału 4.2. Dla wiersza „Hautresorptiv und gleichzeitig nebenstehende gefährliche Eigenschaften", czyli substancji wchłaniających się przez skórę i jednocześnie mających wymienione obok właściwości niebezpieczne, przy substancjach rakotwórczych kategorii 1A lub 1B (H350) obowiązuje przy każdym rodzaju kontaktu klasyfikacja „h", czyli wysokie zagrożenie, bez progu dla czasu trwania i powierzchni. Same właściwości uczulające skórę (H317) prowadzą do tej klasyfikacji dopiero przy kontakcie dłuższym niż 15 minut w ciągu dnia roboczego i obejmującym dużą powierzchnię, a zgodnie z ustępem 4 dodatkowo wtedy, gdy doświadczenia praktyczne wskazują na uczulenie u znacznej liczby pracowników [99].

Związki chromu(VI) spełniają obie cechy, a oznaczenie jest nadane urzędowo. TRGS 401 czerpie oznaczenie „H" dla substancji wchłaniających się przez skórę zgodnie z rozdziałem 3.2.3 ustęp 2 z TRGS 900, 905 i 910; jeżeli substancja nie jest tam ujęta, jako dalsze źródło informacji można wykorzystać listę wartości MAK i BAT Niemieckiej Wspólnoty Badawczej [99]. W załączniku 1 do TRGS 910 związki chromu(VI) są ujęte z wartością 1 µg/m³ frakcji wdychalnej i współczynnikiem przekroczenia 8, ze wskazówką „siehe TRGS 561", lecz bez oznaczenia skórnego [101]. Lista wartości MAK i BAT 2026, komunikat 62, prowadzi natomiast pod pozycją „Chrom(VI)-Verbindungen (einatembare Fraktion)" oba oznaczenia: wchłanianie przez skórę „H" i uczulanie „Sh", wraz z kategorią rakotwórczości 1 i kategorią mutagenności komórek rozrodczych 2. Z oznaczenia H wyraźnie wyłączone są wyłącznie chromian baru, ołowiu, strontu i cynku, a z oznaczenia Sh wyłącznie chromian baru i ołowiu. Chromian wapnia i chromian sodu, czyli omawiane tu związki, nie są objęte żadnym z tych wyłączeń [102].

Klasyfikacja kontaktu ze skórą jest tym samym jednoznaczna. Substancja, która według listy wartości MAK i BAT wchłania się przez skórę i jednocześnie należy do kategorii rakotwórczości 1, trafia w tabeli 2 TRGS 401 do wiersza „Hautresorptiv und gleichzeitig nebenstehende gefährliche Eigenschaften" i jest tam klasyfikowana jako wysokie zagrożenie przy każdym rodzaju kontaktu, niezależnie od czasu trwania i powierzchni [99]. Dodatkowe oznaczenie Sh oraz zharmonizowana klasyfikacja działania uczulającego na skórę 1, H317, występują obok; Instytut Ochrony Pracy niemieckiego ustawowego ubezpieczenia wypadkowego podaje dla związków chromu(VI) drogi wchłaniania „inhalativ, hautresorptiv", czyli przez układ oddechowy i przez skórę [100]. Dla azbestu nie istnieje porównywalna ocena skórna, ponieważ jego zharmonizowana klasyfikacja nie zawiera żadnego zwrotu wskazującego zagrożenie związane ze skórą.

Nasuwa się zatem pytanie, czym uzasadniona jest różnica w postępowaniu. Klasyfikacja jako rakotwórcze dotyczy obu grup substancji, mechanizm uwalniania przez pył przy konserwacji i demontażu jest ten sam, a dla chromianu wapnia skuteczność w badaniach na zwierzętach jest udokumentowana (rozdział 24). Różnica nie leży w substancji, lecz w tym, że jedna została dostarczona jako produkt, a druga powstała w trakcie eksploatacji.

Obowiązki przed rozpoczęciem prac: rozpoznanie, ocena i zakaz rozpoczęcia

Obowiązki przed rozpoczęciem prac są w rozpatrywanych tu porządkach prawnych ujęte w przeważającej mierze niezależnie od konkretnej substancji. Niemieckie rozporządzenie o substancjach niebezpiecznych (Gefahrstoffverordnung) zobowiązuje pracodawcę w § 6 ustęp 2a do sprawdzenia przekazanych mu zgodnie z § 5a ustęp 1 informacji pod kątem tego, czy przy czynnościach uwalniane są substancje niebezpieczne z obiektu budowlanego lub instalacji technicznej i czy mogą one zagrażać zdrowiu pracowników. Jeżeli dane podmiotu zlecającego nie są wystarczające, pracodawca ma dokonać tego sprawdzenia zgodnie z ustępem 2b samodzielnie i skorzystać przy tym z wiedzy zewnętrznej, jeżeli brakuje mu wymaganych kompetencji, w szczególności wtedy, gdy konieczne staje się rozpoznanie techniczne. Jeżeli rozpoznanie techniczne jest konieczne do przeprowadzenia oceny ryzyka i określenia środków ochronnych, stanowi ono zgodnie z ustępem 2c warunek wykonania czynności. § 7 ustęp 1 zakazuje podjęcia czynności, zanim przeprowadzono ocenę ryzyka i podjęto wymagane środki ochronne, a § 6 ustęp 8 zdanie 1 wymaga sporządzenia dokumentacji po raz pierwszy przed podjęciem czynności, niezależnie od liczby pracowników. Pojęciem użytym w tych ustępach są substancje niebezpieczne; azbest nie jest tam wymieniony. [120]

Wskazanie roku budowy znajduje się w innym miejscu. § 5a ustęp 2 niemieckiego rozporządzenia o substancjach niebezpiecznych zobowiązuje podmiot zlecający, w celu ustalenia, czy występuje azbest, do podania przy roku budowy między 1993 a 1996 daty rozpoczęcia budowy, a w pozostałych przypadkach roku budowy. Dla chromianów powstających in situ wskazanie to nie ma wartości informacyjnej, ponieważ związek nie jest wprowadzany przy budowie, lecz powstaje w trakcie eksploatacji. Instalacja wzniesiona w 2024 roku z gorącymi elementami ze stali stopowej z chromem i izolacją zawierającą wapń podlega temu samemu brzmieniu przepisu co zasób istniejący od dawna. [120]

Niderlandzkie rozporządzenie o warunkach pracy (Arbeidsomstandighedenbesluit) wymaga w artykule 4.2 ustęp 1 oceny rodzaju, rozmiaru i czasu trwania narażenia w ramach Risico-Inventarisatie en -Evaluatie, także wtedy, gdy takie czynności nie są obecnie wykonywane. Ustęp 3 wymaga ustalenia poziomu narażenia, ustęp 7 porównania z wartością graniczną określoną dla danej substancji, a ustęp 8 weryfikacji, gdy tylko podejmowane są nowe czynności, przy których występują substancje niebezpieczne. Artykuł 4.1b ustęp 2 wymienia tę ocenę jako jeden z warunków, przy których ogólny obowiązek ochrony uznaje się za spełniony. Wyraźnego zakazu rozpoczęcia prac przed oceną artykuł 4.2 nie zawiera. Zakaz taki, odniesiony do azbestu, znajduje się w artykule 4.54a ustęp 1, zgodnie z którym obecność azbestu należy w pełni zinwentaryzować, zanim rozpocznie się rozbiórkę lub demontaż, usuwanie albo porządkowanie po zdarzeniu, przy czym wykonuje to przedsiębiorstwo posiadające certyfikat inwentaryzacji azbestu. [121]

W Zjednoczonym Królestwie zakaz jest ujęty niezależnie od konkretnej substancji w regulation 6(1) Control of Substances Hazardous to Health Regulations 2002: „An employer shall not carry out work which is liable to expose any employees to any substance hazardous to health", dopóki nie istnieje „suitable and sufficient assessment of the risk created by that work" i nie wdrożono wynikających z niej kroków. Regulation 6(2) wymienia, co ocena ma uwzględniać, w tym dane dostawcy wraz z kartą charakterystyki, wysokość, rodzaj i czas trwania narażenia oraz czynności takie jak utrzymanie ruchu, które mogą prowadzić do wysokiego narażenia. W odniesieniu do azbestu dochodzi regulation 5 Control of Asbestos Regulations 2012, zgodnie z którym pracodawca nie może wykonywać prac rozbiórkowych, konserwacyjnych i innych, które narażają pracowników na azbest albo mogą ich na niego narazić, o ile albo nie przeprowadził „suitable and sufficient assessment" co do występowania, rodzaju i stanu azbestu, albo, w razie wątpliwości, nie przyjął jego obecności i nie stosuje tego rozporządzenia. [122, 123]

W Stanach Zjednoczonych 29 CFR 1926.1126(d)(1) zobowiązuje każdego pracodawcę, którego miejsce pracy lub metoda pracy podlega temu standardowi, do oznaczenia ośmiogodzinnych średnich zmianowych dla każdego pracownika narażonego na chrom(VI). Zgodnie z (d)(2) następuje to przez pomiar wstępny z wystarczającą liczbą indywidualnych próbek powietrza na zmianę, grupę czynności i obszar pracy, a zgodnie z (d)(3) przez połączenie danych pomiarowych, danych historycznych albo objective data. Zgodnie z (d)(2)(vi) należy wykonać dodatkowe pomiary, jeżeli proces, surowce, wyposażenie, personel, metody pracy lub środki ochronne zmieniają się tak, że mogą powstać nowe lub dodatkowe narażenia. Zakazu rozpoczęcia prac na wzór niemieckiego § 7 ustęp 1 albo brytyjskiego regulation 6(1) standard dotyczący chromu(VI) nie zawiera. Odpowiednik strukturalny znajduje się w standardzie azbestowym: 29 CFR 1926.1101(k)(2)(i) zobowiązuje właścicieli budynków i instalacji do ustalenia występowania, położenia i ilości materiałów zawierających azbest oraz materiałów domniemanie zawierających azbest, a definicja w (b) przyjmuje dla izolacji termicznych oraz nakładanych materiałów powierzchniowych w budynkach z rokiem budowy nie późniejszym niż 1980 zawartość azbestu, dopóki domniemanie to nie zostanie obalone zgodnie z (k)(5). Initial exposure assessment zgodnie z (f)(2)(i) ma przeprowadzić competent person bezpośrednio przed rozpoczęciem prac lub na ich początku. [124, 125]

Dla omawianego tu przypadku zastosowania niemiecka TRGS 561 wiąże reżim ochronny w punkcie 5.9.3 ustęp 5 z czynnościami przy komponentach przemysłowych, „an denen eine Chrom(VI)-Belastung vorliegt oder bei denen diese nicht auszuschließen ist", czyli takich, przy których obciążenie chromem(VI) występuje albo nie można go wykluczyć. Obowiązek powstaje tym samym przed wynikiem badania. Brak pomiaru nie uzasadnia wykluczenia, a rozpoznanie jest drogą, na której wykluczenie dałoby się w ogóle udokumentować. [19]

Jako ocena: dwa z czterech porządków prawnych zawierają zakaz rozpoczynania prac przed oceną w formie niezależnej od konkretnej substancji, Niemcy przez § 7 ustęp 1 rozporządzenia o substancjach niebezpiecznych, a Zjednoczone Królestwo przez regulation 6(1) COSHH. W Niderlandach i w Stanach Zjednoczonych obowiązek uprzedni mieści się w ogólnym przepisie o substancjach niebezpiecznych jako obowiązek oceny i ustalenia, podczas gdy przesunięty w czasie zakaz oraz reguła domniemania znajdują się w reżimie azbestowym. Nierówne traktowanie opisane w poprzednim podrozdziale odnajduje się tym samym również w strukturze norm, a to jako różnica w głębokości proceduralnej, a nie jako różnica w zasadzie.

26. Pozorne środki zaradcze: neutralizacja, WD-40 i „nieszkodliwy" chrom(III)

„Neutralizacja"

Kilku producentów wymienionych w tej analizie zaleca „zneutralizowanie" pozostałości chromu(VI) i przedstawia to jako wystarczający środek ochrony pracy. Pojęcie sugeruje, że chrom(VI) da się uczynić nieszkodliwym. W rzeczywistości chodzi o reakcję redoks: reduktor przemienia chrom(VI) w chrom(III). Niemal całkowicie udaje się to tylko w korzystnych warunkach, a więc przy wystarczającym kontakcie między reduktorem a chromianem, wystarczającej ilości, wilgotności i czasie działania. Na porowatych materiałach izolacyjnych, w przestrzeniach między włóknami, pod osadami oraz na gorących lub suchych powierzchniach warunki te w praktyce występują rzadko. [22, 25]

[redacted] sam odnotowuje, że podzespół po ponownym obciążeniu termicznym nie jest już uznawany za zneutralizowany („If the component part is subjected to thermal stress again, it is no longer considered neutralized."). Przyczyna pozostaje: dopóki chrom, wapń lub sód, tlen i temperatura spotykają się razem, chromian powstaje na nowo w kolejnym cyklu eksploatacyjnym. [11, 22, 50]

Obróbka chromu(VI) reduktorem jest ponadto sama zastosowaniem w rozumieniu artykułu 3 punkt 24 REACH („obróbka"). O tym, czy mieści się ona w planowanym ograniczeniu UE, rozstrzyga ostateczny tekst prawny. [59, 60]

Pojęcie jest już rzeczowo błędne. Neutralizacja w rozumieniu chemicznym to reakcja kwasu z zasadą prowadząca do powstania soli i wody, a więc przesunięcie wartości pH. Chromian nie jest problemem kwasowo-zasadowym. Przejście chromu(VI) w chrom(III) jest reakcją redoks, która wymaga odpowiedniego reduktora, odpowiedniego zakresu pH, wystarczającego czasu kontaktu i dowodu skuteczności.

Jak wygląda zastosowanie w praktyce, pokazuje instrukcja robocza „Instructie voorkomen blootstelling aan Chroom(VI)" firmy Vattenfall Generation NL, pierwsza wersja z 18 lutego 2019 roku, ostatnia całościowa aktualizacja z 29 kwietnia 2024 roku. Opisuje ona drogę powstawania trafnie: chromian wapnia powstaje, gdy metal podstawowy zawierający chrom wchodzi w kontakt z wapniem i utleniaczem w temperaturach około 350 °C lub wyższych; jako dotychczas zidentyfikowane źródła wapnia wskazuje określone pasty Anti-Seize oraz materiał izolacyjny zawierający wapń. Do obróbki przewiduje dwa środki, Siemens Umwandler Spray oraz samodzielnie przygotowany roztwór kwasu askorbinowego, oba o ograniczonej trwałości i z widocznie podaną datą przygotowania, proszek dwa lata, roztwór mokry tydzień. Powierzchnię się opryskuje lub zwilża, roztwór musi być dostatecznie lepki albo utrzymywany trwale w stanie mokrym, ponieważ przemiana może trwać kilka minut, a następnie czyści się powierzchnię ściereczką. [115]

Kwas askorbinowy jest, inaczej niż omawiany dalej olej penetrujący, rzeczywistym reduktorem. Zarzut nie dotyczy więc substancji, lecz warunków. Dowody skuteczności redukcji chromu(VI) pochodzą z układów ciecz–ciecz. Tutaj chodzi o obróbkę ciecz–ciało suche otwartej powierzchni, która w otoczeniu turbin i silników regularnie nosi pozostałości olejów i smarów. Pełnej przemiany nie można w tych warunkach oczekiwać, a dla izolacji do wysokich temperatur nie istnieje dowód skuteczności.

Kontrola skuteczności opiera się w całości na kolorymetrycznym teście szybkim, w instrukcji na zestawie testowym TK11 firmy MATinspired. Jeżeli wypadnie on ujemnie, zgodnie z brzmieniem instrukcji nie są wymagane żadne dalsze środki ani wyposażenie ochronne. Każdą czynność czyszczenia należy zakończyć ujemnym wynikiem testu, a także narzędzia i używane maski pełnotwarzowe wracają po ujemnym teście do magazynu. Pomiary powietrza instrukcja uznaje w normalnym przypadku za zbędne. Jaką wartość informacyjną ma taki test, pokazuje francuskie badanie polowe: przy turbosprężarce analityka laboratoryjna wykazała 869 ng Cr(VI), podczas gdy kolorymetryczny test szybki w tym samym miejscu wypadł ujemnie (rozdział 19). [115]

Materace izolacyjne są zgodnie z tą samą instrukcją zamgławiane kwasem askorbinowym i następnie ponownie zabudowywane; pozostały materiał izolacyjny jest zamgławiany i usuwany jako odpad zakładowy. Partner reakcji wraca tym samym razem z materiałem na gorący element, a przy kolejnym rozruchu wszystkie warunki powstawania są znów spełnione. Dla azbestu nie istnieje instrukcja, by potraktować włókna i następnie ponownie zabudować materiał. [115]

Dla sprzętu firmy GE kwas askorbinowy został, zgodnie z pismem producenta, zawieszony, ponieważ ma on negatywnie wpływać na mikrostrukturę materiału; w zamian przewidziane jest tam czyszczenie środkiem WD-40. [115]

Konferencja z 6 listopada 2025 roku i certyfikat, który nazywa swoje granice

Na spotkaniu „Chroom-6 verbindingen onder thermische isolatie" organizowanym przez iTanks i Chroom 6 Informatie Kennis Centrum w dniu 6 listopada 2025 roku z prezentacjami wystąpiło sześciu dostawców: Insulcon, Kavarmat, OOI, Ecopoint, Sherwin Williams i Econtras. Ecopoint przedstawił „Chrome-6 Neutralizer", według własnego opisu roztwór kwasów, który redukuje Cr(VI) do Cr(III), gotowy do użycia i o trwałości co najmniej dwóch lat. Warunki powstawania są na slajdzie podane prawidłowo: chrom w stali nierdzewnej, temperatura powyżej 250 °C, izolacja zawierająca wapń, obok tego potas, sód lub magnez, do tego wilgoć i kondensacja. [116]

Certyfikat, który SEEF B.V. sporządził w sierpniu 2025 roku na zlecenie Eco-Point International BV dla Chrome-VI Neutralizer (PR269), jest w swoim założeniu poprawny, ponieważ nie twierdzi więcej, niż zostało zbadane. Skuteczność obowiązuje według niego „mits deze verbindingen oplosbaar zijn in de neutralizer-oplossing", czyli tylko w zakresie, w jakim związki te są rozpuszczalne w roztworze. Wyrób starzeje się i traci skuteczność, obrobioną powierzchnię należy utrzymywać mokrą przez co najmniej 15 minut i musi być ona wystarczająco wychłodzona, a jeżeli test pozostaje potem pozytywny, obróbka była niewystarczająca i trzeba ją powtórzyć. Do kontroli certyfikat stwierdza: „Een negatieve uitslag is echter niet betrouwbaar", negatywny wynik wymazu nie jest miarodajny; zalecana jest wtedy wiarygodna analiza, SEEF TK01 albo analityka laboratoryjna. I dalej: „Het is echter geen garantie dat blootstelling volledig wordt voorkomen", wyrób jest „een hulpmiddel binnen een veiligheidsstrategie en geen oplossing die alle risico's zelfstandig elimineert". Dokument, który w ten sposób ujawnia własny zasięg, jest miarą, według której można ocenić to, co się z niego czyni. [116]

Co z tego powstaje na slajdzie

Slajd prezentacyjny podaje cztery punkty: skuteczną neutralizację, 15 minut czasu oddziaływania na wychłodzonym podłożu, znaczące zmniejszenie prawdopodobieństwa narażenia oraz środek pomocniczy w ramach strategii bezpieczeństwa. Nie zostały podane warunek rozpuszczalności, starzenie, powtórzenie obróbki przy pozytywnym teście ani zdanie o niemiarodajności negatywnego wyniku testu. Slajd końcowy reklamuje natomiast słowami „Bewezen actieve RTU vloeistof" i „Meten is weten!". Pomiar staje się tym samym argumentem, podczas gdy w certyfikacie jest on miejscem, w którym ostrzega się przed wynikiem negatywnym. Nazwa wyrobu „Neutralizer" nosi to samo nieporozumienie w tytule, ponieważ opisany jest roztwór kwasu, który redukuje. [116]

Instrukcja i jej data

Instrukcja robocza Vattenfall Generation NL jest starsza niż te dokumenty. Kwas askorbinowy doszedł według jej własnej historii wersji 11 czerwca 2019 roku, czyszczenie środkiem WD-40 dla sprzętu firmy GE 28 października 2022 roku, ostatnia całościowa aktualizacja nosi datę 29 kwietnia 2024 roku. Nie mogła ona znać certyfikatu z sierpnia 2025 roku ani badania środka WD-40 z września 2026 roku. Ocenić można zatem nie jej powstanie, lecz jej dalsze obowiązywanie. Na spotkaniu 6 listopada 2025 roku, trzy miesiące po certyfikacie, Econtras, zakład izolacyjny należący do Isolatiebedrijf C.J. van Waas BV, przedstawił pod nagłówkiem „Reinigen met Ascorbinezuur" tę samą instrukcję w niezmienionej postaci, wraz z informacją, że chodzi o roztwór kwasu askorbinowego wytwarzany przez Vattenfall we własnym zakresie, oraz wraz ze zdaniem, że przy negatywnym wyniku testu dalsze środki nie są konieczne. [115, 116]

To samo laboratorium, dwa dokumenty

Dla oleju penetrującego przewidzianego w instrukcji to samo laboratorium, które poświadczyło Neutralizerowi skuteczność pod określonymi warunkami, obaliło jakiekolwiek działanie redukujące: 96,8 procent odzysku przy już rozpuszczonym chromie(VI), brak zależności dawka-skutek przy całkowitej ekstrakcji i 5,8 procent odzysku na ciele stałym jako artefakt rozpuszczalności. Oba wyniki nie są ze sobą sprzeczne, rozdzielają one skuteczne od nieskutecznego. W instrukcji roboczej oba środki stoją obok siebie jako równoważne metody czyszczenia.

Następstwo w ochronie pracy

Zwolnienie ze środków ochronnych opiera się w tej praktyce na procedurze, której negatywny wynik laboratorium badawcze pisemnie uznaje za niemiarodajny. To stwierdzenie dotyczy procedury badawczej, a nie jednego wyrobu. Ten sam kierunek pokazuje francuskie badanie polowe z 869 ng Cr(VI) w analityce laboratoryjnej na turbosprężarce przy negatywnym wyniku testu szybkiego w tym samym miejscu (rozdział 19). Środek, którego kontrola skuteczności może wypaść fałszywie negatywnie, nie spełnia obowiązku z § 7 ustęp 9 niemieckiego rozporządzenia o substancjach niebezpiecznych (Gefahrstoffverordnung), polegającego na sprawdzaniu skuteczności odpowiednimi metodami tam, gdzie nie istnieją wartości graniczne. W praktyce prowadzi to do tego, że środki ochrony są zdejmowane, narzędzia i ochrona dróg oddechowych wracają do wspólnego zasobu, a zroszony materiał izolacyjny jest ponownie zabudowywany. Dla azbestu nikt nie zwolniłby strefy czarnej na podstawie barwnego testu szybkiego.

Certyfikat jest najdokładniejszym dokumentem tego łańcucha i jedynym, który nazywa własne granice; nie ma w tym krytyki jednostki badawczej, przeciwnie, wykazała ona wynik i jego zasięg w całości. Czym staje się to w obiegu przemysłowym, jest czymś innym: pod znanymi logotypami poprawne zaświadczenia skraca się do czterech punktów reklamowych, warunki wypadają, a czytelnikowi niebędącemu fachowcem sugeruje się bezpieczeństwo tam, gdzie zaświadczenie wyraźnie go nie daje. Najdalej sięga przy tym działanie instrukcji technicznych dużych koncernów, ponieważ przedstawiają one postępowanie ze związkiem rakotwórczym i zagrażającym wodom jako normalny krok pracy, z butelką z rozpylaczem, szmatką, paskami testowymi i następującym potem ponownym wykorzystaniem materiału.

Narracja o redukcji poza operatorami

Niemiecka branżowa instytucja ubezpieczenia wypadkowego dla budownictwa wywodzi na swojej stronie „Chrom(VI)-Verbindungen an Edelstahl", że „można stosować środki wiążące włókna redukujące chromiany", oraz: „Redukują one chromian do niekrytycznych związków chromu(III) i wiążą włókna." Jako jedyne zastrzeżenie następuje, że stosowanie środka redukującego może „w danym przypadku mieć negatywny wpływ na obrobione materiały" i należy je uzgodnić ze zleceniodawcą. Dowód skuteczności, obecność olejów i smarów oraz obowiązek z § 7 ustęp 9 niemieckiego rozporządzenia o substancjach niebezpiecznych (Gefahrstoffverordnung), polegający na sprawdzaniu skuteczności odpowiednimi metodami tam, gdzie nie istnieją wartości graniczne, nie występują. Klasyfikacja produktu reakcji jako niekrytycznego pozostaje ponadto bez odniesienia do wyników omawianych dalej: oznaczenia uczulania Sh, które lista wartości MAK i BAT 2026 prowadzi dla rozpuszczalnych związków chromu(III), oceny francuskiej agencji Anses z 2021 roku oraz mobilizacji chromu(III) związanego we włóknach jako chromu(VI) według Walter i in. 2022. Ta sama strona stwierdza w innym miejscu, że chemiczny mechanizm powstawania jest „obecnie jeszcze nie w pełni wyjaśniony", i w tym samym tekście wskazuje materiały termoizolacyjne zawierające metale alkaliczne i metale ziem alkalicznych jako czynnik sprzyjający. [117]

Jak zorganizowana jest udokumentowana redukcja, pokazuje cement. Pozycja 47 załącznika XVII rozporządzenia REACH ogranicza rozpuszczalny chrom(VI) w cemencie do 0,0002 procent, a więc 2 ppm masy suchej. Osiąga się to przez dodanie środka redukującego, przeważnie siarczanu żelaza(II), stechiometrycznie 3,22 mg Fe(II) na mg Cr(VI), w praktyce przedawkowanego od ośmiu do dwudziestu razy, wmieszanego homogenicznie, przy reakcji, która zaczyna się dopiero z wodą zarobową, i badanego według EN 196-10. Działanie słabnie przy składowaniu, wilgoć i tlen to przyspieszają. Przenoszone jest z tego natryskiwanie roztworu na zaolejoną powierzchnię w maszynowni, bez kontroli dozowania, bez znormalizowanej procedury badawczej i z testem szybkim jako odbiorem. [118, 119]

Ta sama instytucja ubezpieczenia wypadkowego, dwa przedstawienia

Instrukcja zakładowa „Ausbau chromatbelasteter Dämmstoffe" według § 14 niemieckiego rozporządzenia o substancjach niebezpiecznych (Gefahrstoffverordnung), dostępna przez system informacji o substancjach niebezpiecznych WINGIS niemieckiej branżowej instytucji ubezpieczenia wypadkowego dla budownictwa, klasyfikuje tę czynność zdaniem „Te czynności lub procedury są rakotwórcze.", nosi słowo ostrzegawcze Niebezpieczeństwo i stwierdza: „Związki chromu(VI) mogą powodować raka!" Nakazuje wygrodzenie obszarów prac i sanacji z tablicą informacyjną, metody pracy i urządzenia o niskim zapyleniu, pracę wyłącznie z odciągiem, pracę przy doprowadzeniu świeżego powietrza, odpylacze i odkurzacze przemysłowe klasy pyłowej H, bieżącą kontrolę działania i wydajności odciągu, przykrycie folią przy braku możliwości czyszczenia, cięcie materiału wyłącznie nożem, nożycami lub piłą ręczną, natychmiastowe zbieranie odpadów, oddzielne przebieralnie i pomieszczenie do mycia z natryskami jako zaplecze czarno-białe, zbieranie kombinezonów jednorazowych po zakończeniu zmiany oraz zdanie „Zdemontowanych wyrobów z wełny mineralnej nie używać ponownie." W zakresie środków ochrony indywidualnej wymaga gogli ochronnych przy pracach nad głową i silnym pyleniu, rękawic ochronnych ze skóry bezchromianowej lub bawełnianych rękawic nasyconych nitrylem, kombinezonu ochronnego jednorazowego typu 5 oraz ochrony dróg oddechowych z wymogiem „Zawsze nosić ochronę dróg oddechowych.", wykonanej jako filtr cząstek P3 przy półmasce lub masce ćwierćtwarzowej albo jako półmaska filtrująca FFP3. W tym wyliczeniu „Stosować środki wiążące włókna redukujące chromiany." znajduje się na drugim miejscu, między strefowaniem a metodami pracy o niskim zapyleniu. [126]

W porównaniu z niemiecką TRGS 561 instrukcja zakładowa idzie w kilku punktach dalej. Punkt 5.9.3 ustęp 5 dopuszcza dla czynności krótkotrwałych ochronę dróg oddechowych klasy FFP2, instrukcja zakładowa nie zna stopnia dla prac krótkotrwałych i wymaga stale P3 lub FFP3. Klasy pyłowej H, doprowadzenia świeżego powietrza i zaplecza czarno-białego TRGS w tym miejscu nie wymienia. W zakresie ochrony oczu instrukcja zakładowa pozostaje poniżej, ponieważ TRGS wymaga jej bez ograniczenia, podczas gdy instrukcja zakładowa wiąże ją z pracami nad głową i silnym pyleniem. Środek wiążący włókna redukujący chromiany nie występuje w TRGS 561 w żadnym miejscu; pojęć środek wiążący włókna, środek wiążący i neutralizacja brakuje tam całkowicie. [126, 19]

Publicznie dostępna strona informacyjna tej samej instytucji ubezpieczenia wypadkowego nie podaje z tego katalogu ani jednego punktu. Opisuje drogę powstawania, wymienia jako czynniki sprzyjające stale wysokostopowe z chromem, tlen, temperatury od około 350 do 800 °C oraz materiały termoizolacyjne zawierające metale alkaliczne lub metale ziem alkalicznych, wskazuje żółtawe osady składające się przeważnie z chromianu wapnia jako najczęstszy wynik i oferuje jako jedyne działanie środek wiążący włókna, wraz ze zdaniami, że redukuje on chromian „do niekrytycznych związków chromu(III)" i wiąże włókna, oraz: „Dzięki temu obciążenie zostaje obniżone." Jako jedyne zastrzeżenie następuje wskazanie na możliwy negatywny wpływ na obrobione materiały i na uzgodnienie ze zleceniodawcą. Ochrona dróg oddechowych, strefowanie, odciąg, zaplecze czarno-białe, zakaz ponownego użycia, ocena ryzyka, substytucja i TRGS 561 na stronie nie występują. W odniesieniu do środków ochronnych odsyła ona do wiodącej niemieckiej branżowej instytucji ubezpieczenia wypadkowego Energie Textil Elektro Medienerzeugnisse. [117, 126]

To samo skrócenie występuje po stronie przemysłowej, tam z tym samym polem słownym. Niemieckojęzyczna strona produktowa Eco-Point International BV dotycząca Chrome-6 Neutralizer opisuje ten środek jako ciecz neutralizującą na bazie kwasu, biodegradowalną, „która przekształca szkodliwy chrom-6 w nieszkodliwy chrom-3", i podaje wśród szczególnych zalet: „Chrom-6 zostaje przekształcony w chrom-3, a więc z substancji rakotwórczej w substancję nieszkodliwą." Sformułowanie „nieszkodliwy chrom-3" występuje w dwóch dalszych miejscach tej strony. O czasie oddziaływania, środkach ochrony, ocenie ryzyka i unieszkodliwianiu strona nie zawiera nic. Na badanie wskazuje się zdaniem, że Chrome-6-Neutralizer został zbadany i certyfikowany przez niezależne laboratorium SEEF; warunków, które ten certyfikat wyraźnie nazywa, tam nie ma. Niemiecka branżowa instytucja ubezpieczenia wypadkowego dla budownictwa z „niekrytycznymi związkami chromu(III)" i dostawca z „nieszkodliwym chromem-3" wypowiadają tym samym to samo stwierdzenie. Stan ustaleń dotyczący chromu(III) znajduje się w rozdziale 27, z oznaczeniem uczulania Sh dla rozpuszczalnych związków chromu(III), oceną francuskiej agencji Anses z 2021 roku i mobilizacją chromu(III) związanego we włóknach jako chromu(VI) według Walter i in. 2022. [127, 116]

Jako ocena: z pełnego reżimu ochronnego powstaje w przedstawieniu publicznym jeden środek, opatrzony stwierdzeniem o działaniu, którego nie ma ani w instrukcji zakładowej, ani w TRGS 561 i dla którego nie wymaga się dowodu skuteczności. Zakład, który szuka swojego stanu obowiązków, trafia najpierw na to przedstawienie, ponieważ jest ono publicznym wejściem, podczas gdy instrukcję zakładową trzeba wywołać w systemie informacji o substancjach niebezpiecznych. Pytanie, czy to skrócenie zostało przy redagowaniu rozważone, pozostaje otwarte. Działanie następuje niezależnie od tego i sięga dalej niż jakakolwiek informacja producenta, ponieważ występuje pod znakiem branżowej instytucji ubezpieczenia wypadkowego i jest tym samym cytowalne.

Trzeci dostawca i krąg badań

To samo stwierdzenie przedstawia trzeci dostawca. Strona produktowa MATinspired B.V. dotycząca TK20 Chromium-6 Neutralizer opisuje ten środek słowami „neutralizes and removes chromium-6 in surface contaminations on metals" i wyjaśnia działanie tym, że obecny chrom(VI) zostaje „converted to non-toxic chromium-3". Istnieją tym samym trzy jednobrzmiące klasyfikacje produktu reakcji: niekrytyczny u niemieckiej branżowej instytucji ubezpieczenia wypadkowego dla budownictwa, nieszkodliwy u Eco-Point i non-toxic u MATinspired. [131]

Pytania i odpowiedzi tego samego dostawcy nazywają granice, których brakuje na stronie produktowej. Środek nie działa przeciw cząstkom unoszącym się w powietrzu, zakłada wychłodzone podzespoły, nie jest przewidziany dla metalu ze szczelinami lub otworami, ma oddziaływać najwyżej około dziesięciu minut, a następnie zostaje wytarty i spłukany wodą. O kompletności przereagowania mówi się: „We cannot guarantee that the neutralizer liquid will remove/neutralizer all chromium-6." O trwałości wyniku mówi się, że powtórnego powstawania nie obserwowano w temperaturze pokojowej, czym nie jest objęty obrobiony i ponownie zabudowany podzespół w temperaturze eksploatacji. W zakresie środków ochrony odpowiedzi podają rękawice ochronne i ochronę oczu jako minimum, wymieniają ochronę dróg oddechowych P3 i odzież ochronną jako zalecenie i zamykają zdaniem: „It is the sole responsibility of the user which appropriate security measures should be used." [132]

Dowód działania opiera się w obu dokumentach na zestawie testowym TK11 tego samego dostawcy. Ten sam zestaw testowy jest w instrukcji roboczej Vattenfall Generation NL kryterium, według którego zdejmowane są środki ochrony, zwracane są narzędzia i ponownie zabudowywany jest zroszony materiał izolacyjny. Do tej procedury certyfikat jednostki badawczej stwierdza, że negatywny wynik nie jest miarodajny, a francuskie badanie polowe pokazuje ten sam wynik z 869 ng chromu(VI) w analityce laboratoryjnej na turbosprężarce przy negatywnym wyniku testu szybkiego w tym samym miejscu (rozdział 19). [115, 116, 132]

Jako ocena: środek, którego pełnego działania producent nie zapewnia, jest odbierany na podstawie testu, którego negatywny wynik niezależne laboratorium uznaje za niewiarygodny, a wybór środków ochronnych przenosi się na użytkownika, podczas gdy niemiecka TRGS 561 określa je dla tego przypadku zastosowania w punkcie 5.9.3 ustęp 5. Substytucja materiału zawierającego tlenki metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, która zakończyłaby ponowne powstawanie, nie występuje w żadnym z dokumentów producentów. [19]

Ten sam wzorzec nosi Instruction WS00Q563 firmy Wärtsilä. Do obróbki wskazuje roztwór przygotowywany samodzielnie z 900 ml wody destylowanej, 110 ml proszku kwasu cytrynowego i 2 ml mydła w płynie, nanoszony na sześć do dziesięciu minut i następnie spłukiwany wodą. Dokument nie zawiera danych o skuteczności, a ponowne badanie po obróbce nie jest przewidziane, chociaż przed rozpoczęciem prac wymagany jest test przez przetarcie. Producent sam stwierdza, że procedura zmniejsza uwalnianie pyłu i nie zapewnia wolności od Cr(VI). [137]

Kwas cytrynowy nie jest dla chromianu typowym reduktorem. Bez przyspieszacza redukcja przebiega powoli; przy pH 4,5 w ciągu 22 godzin przereagowało mniej niż 5 procent z 50 µmol/l Cr(VI), a mangan(II) przyspiesza ten sam proces około 45-krotnie. Decyduje pH. Dla reduktorów organicznych stopień przereagowania przy pH od 2,0 do 2,5 wynosi od 99,6 do 99,9 procent, przy pH od 3 do 8 w układzie sterylnym od 15,4 do 36,3 procent. Podana w biuletynie ilość określa proszek w mililitrach, przez co stężenie nie jest jednoznacznie ustalone. [257, 258]

Do tego samego celu dostępne są w handlu dobrane mieszaniny kwasów. Ich dostawcy opisują działanie własnymi danymi, bez wskazanego laboratorium i bez opublikowanych wyników. [259]

Pozostaje pytanie, dlaczego technikowi serwisu zleca się przygotowanie słabo redukującego roztworu, podczas gdy źródło wapnia pozostaje w elemencie, a przy następnym rozruchu powyżej 400 °C chromian powstaje ponownie.

Jak wygląda informacja, która nazywa swój własny zasięg, pokazuje strona produktowa z własnego otoczenia. Mam udziały w Kavarmat® Sp. z o.o. Sp.k., która sprzedaje KavarClean®Redox Powder. Strona produktowa podaje potoczne określenie neutralizator i stwierdza, że chemicznie nie chodzi o neutralizację, lecz o redukcję. Opisuje środek jako pomoc przy pracach sanacyjnych i konserwacyjnych oraz tam, gdzie substytucja nie jest przewidziana. Nie zapewnia pełnego przereagowania i stwierdza, że ujemny szybki test nie jest dowodem wolności od Cr(VI). Dowód skuteczności dla tego produktu nie istnieje i nie jest też twierdzony. Tym samym informacja nie jest lepiej udokumentowana niż informacje pozostałych dostawców, ale też niczego nie rości, co wymagałoby udokumentowania. [260]

WD-40

W praktyce olej penetrujący WD-40 bywa uznawany za środek przeciw chromowi(VI) i stosowany przy pracach konserwacyjnych. Pochodzenie tej praktyki da się wskazać. Safety Bulletin Summary brytyjskiego zrzeszenia branżowego Energy UK z września 2019 roku odnotowuje, że członkowie mają doświadczenie ze stosowaniem WD-40 lub podobnych środków oraz ściereczek „to immobilise and wipe away Cr(VI) residue". Opisane jest tym samym wiązanie pyłu przed starciem, a nie przemiana chemiczna. Ten sam dokument wymienia już trzy warunki powstawania, wyrób zawierający wapń, temperatury powyżej 300 °C i stal zawierającą chrom, i wymaga, by we wszystkich lokalizacjach elektrowni zakładać obecność. [92]

Działania redukującego WD-40 nie ma. SEEF B.V. zbadał je doświadczalnie. Przy chromie(VI) już rozpuszczonym odzysk po dodaniu 2 ml WD-40 pozostał na poziomie 96,8 procent, 240,7 wobec 248,7 µg/l. Przy referencyjnej próbce farby z pełną mineralizacją nie wystąpiła zależność od dawki; wartości mieściły się między 1280,0 a 1384,5 mg/kg wobec 1265,0 mg/kg w kontroli, a więc wszystkie powyżej kontroli. Według karty charakterystyki producenta wyrób składa się w 55 do 75 procent masowych z węglowodorów alifatycznych i oleju bazowego i nie zawiera składnika działającego redukująco. [91]

Trzecie doświadczenie wyjaśnia, dlaczego środek ten mimo to wydaje się skuteczny. Stały chrom(VI) w bezpośrednim kontakcie z WD-40, następnie rozpuszczony w wodzie, dał odzysk 5,8 procent, ponieważ chromian zbrylał się w fazie olejowej i pozostawał niedostępny dla pomiaru. Kto pobiera próbki po obróbce olejem, mierzy ułamek obecnego chromianu. Wynik potwierdza ten środek, podczas gdy chromian pozostaje niezmieniony na podzespole, w materiale czyszczącym i w odpadzie (rozdział 17). [91]

Pozornie nieszkodliwy chrom(III)

Często zredukowany chrom(III) przedstawiany jest jako niezbędny i naturalny pierwiastek śladowy. Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności EFSA nie znalazł jednak w 2014 roku dowodu na niezbędność chromu(III) i uznał ustalenie odpowiedniej wielkości spożycia za niewskazane. [61]

Ponadto badanie chryzotylu Waltera i in. (2022) pokazuje, że chrom(III) związany z włóknami może w warunkach utleniających przy fizjologicznym pH zostać zmobilizowany jako chrom(VI), który pobierają komórki płuc i komórki mezotelium. Pyły przemysłowe mogą tym samym służyć jako nośniki, poprzez które pozornie nieszkodliwy chrom(III) wraca do postaci dostającej się do komórki. W jądrze komórkowym jest to następnie z kolei chrom(III), który tworzy addukty DNA. [4, 53]

27. Chrom(III): zakładany stan końcowy

Wszystkie procedury omówione w rozdziale 26 opierają się na tym samym założeniu. Wraz z przemianą chromu(VI) w chrom(III) niebezpieczna część procesu ma być zakończona. Ten rozdział sprawdza to założenie na dokumentach, na klasyfikacjach i na chemii procesu.

Figura argumentacyjna w dokumentach producentów

Instrukcja techniczna [redacted] firmy [redacted], zatwierdzenie 31 maja 2023, przedstawia ją w całości. Chrom(VI) ma zostać przez roztwór redukcyjny „almost completely converted into the much less dangerous chromium of oxidation state 3". O ocenie tego stanu czytamy: „Cr-3, for example, is found in many foods. Daily intake levels in Europe are generally in a range where no health risk is expected. Whether Cr-3 is an essential trace element for humans at all has not been conclusively clarified. Since the possible concentration of Cr-3 after application of the reduction solution is far below the applicable limit values (occupational exposure limit values), a health hazard from Cr-3 can be ruled out." Wyróżnione następuje: „Unlike Cr-6, Cr-3 is not carcinogenic." [25]

Akapit przyznaje w trzecim zdaniu, że niezbędność nie jest ostatecznie wyjaśniona, a w czwartym wyklucza zagrożenie dla zdrowia. Uzasadnienie opiera się na wartościach granicznych, nie podając żadnej z nich. Pytanie o niezbędność zostało rozstrzygnięte oceną Europejskiego Urzędu do spraw Bezpieczeństwa Żywności z 2014 roku, który nie znalazł dowodu na niezbędność chromu(III) i uznał ustalenie odpowiedniej wartości spożycia za niewskazane. [61]

Co powstaje przy redukcji

Uzasadnienie MAK do związków chromu(VI) frakcji wdychalnej opisuje ten proces jako reakcję wieloetapową: „Die Reduktion von Chrom(VI) verläuft über Chrom(V) und Chrom(IV) zu Chrom(III), wobei radikalische Sauerstoff- und Schwefelverbindungen entstehen." Który stopień przejściowy występuje, zależy od środka redukującego. Przy reakcji z askorbinianem w pierwszym kroku przenoszone są dwa elektrony i powstaje chrom(IV), przy glutationie przenoszony jest jeden elektron i tworzy się chrom(V), który w reakcjach analogicznych do reakcji Fentona wytwarza rodniki hydroksylowe. Jako produkt końcowy powstaje we wszystkich przypadkach stabilny stopień utlenienia chrom(III). [128]

Przedstawienie to dotyczy redukcji we wnętrzu komórki. Jego przeniesienie na obróbkę powierzchni podzespołu jest analogią i jest tu jako taka oznaczone. Przenieść można tę okoliczność, że przemiana nie jest reakcją jednoetapową prowadzącą do zdefiniowanej substancji końcowej.

W przypadku obróbki na instalacji dochodzi do tego, co leży na powierzchni. Środkiem redukującym jest w zależności od instrukcji kwas askorbinowy, mieszanina kwasów albo siarczan żelaza(II), częściowo dochodzi kwas cytrynowy. Na obrabianej powierzchni znajdują się oleje, smary, resztki materiału izolacyjnego i pasty montażowe. Chrom(III) tworzy z kwasami organicznymi i produktami ich utleniania kompleksy rozpuszczalne. Tlenek chromu(III), o który chodzi w stwierdzeniach o wyrobach, powstaje termicznie, a nie przez natryskiwanie i wycieranie.

Nieznana forma chemiczna

Jakie związki chromu(III) występują po obróbce w rzeczywistości, nie jest podane w żadnym z rozpatrywanych dokumentów. Instrukcja pracy firmy Vattenfall Generation NL nie nazywa produktu reakcji, strony produktowe Eco-Point i MATinspired mówią o Chrom-3 i non-toxic chromium-3 bez podania związku, certyfikat jednostki badawczej odnosi się do skuteczności przemiany, a nie do jej produktu, a strona niemieckiej branżowej instytucji ubezpieczenia wypadkowego budownictwa mówi w liczbie mnogiej o niekrytycznych związkach chromu(III), nie nazywając żadnego. [115, 116, 117, 131, 132]

Stosowana analityka również nie odpowiada na to pytanie. Kolorymetryczny test szybki wskazuje chrom(VI) albo nie. Procedury laboratoryjne oznaczają chrom(VI) albo chrom ogólny. Analityki specjacyjnej powstałych związków chromu(III) nie przewiduje żadna z procedur i nie wymaga jej żaden z dokumentów.

Klasyfikacja związków chromu(III)

Lista wartości MAK i BAT 2026 Niemieckiej Wspólnoty Badawczej prowadzi związki chromu(III) bez wartości MAK, bez ograniczenia wartości szczytowych, bez grupy ciążowej, bez oznaczenia wchłaniania przez skórę i bez kategorii rakotwórczości ani mutagenności komórek rozrodczych. W rubryce uczulania grupa nosi oznaczenie Sh dla działania uczulającego na skórę, z uzupełnieniem: „Gilt nicht für Chrom(III)-oxid und vergleichbar schwerlösliche Chrom(III)-Verbindungen." Dla porównania ta sama lista prowadzi związki chromu(VI) frakcji wdychalnej z oznaczeniem wchłaniania przez skórę H, oznaczeniem uczulania Sh, kategorią rakotwórczości 1 i kategorią mutagenności komórek rozrodczych 2. [102]

Oznaczenie Sh obowiązuje tym samym dla rozpuszczalnych związków chromu(III) i wyraźnie nie dla tlenku oraz porównywalnie trudno rozpuszczalnych związków. Przypisanie do grupy bez oznaczenia zakłada znajomość powstałej formy chemicznej, której zgodnie z poprzednim podrozdziałem się nie ustala. W przedstawieniu dostawców następuje ono bez wyniku badania.

Dla samego tlenku chromu(III) obowiązuje w Niemczech wartość dopuszczalna na stanowisku pracy 2 mg/m³ we frakcji wdychalnej ze współczynnikiem przekroczenia 1 i kategorią wartości krótkoterminowej I. Zharmonizowanej klasyfikacji według europejskiego rozporządzenia CLP dla tlenku chromu(III) nie ma. [130]

Francuska agencja Anses zbadała tlenek chromu(III) w ramach oceny substancji na podstawie rozporządzenia REACH jako oceniające państwo członkowskie i przedstawiła swoją opinię 28 lipca 2021 roku. Uznaje klasyfikację jako substancji uczulającej skórę kategorii 1 za wskazaną i widzi to wyraźnie jako istotne także dla innych związków chromu(III). Dla drogi inhalacyjnej należy sprawdzić zharmonizowaną klasyfikację jako STOT RE 2 z H373, ponieważ uszkodzenia płuc w badaniu na zwierzętach uznaje się za nieodwracalne. Dla środowiska zaleca zharmonizowaną klasyfikację jako Aquatic Acute 1 z H400 i Aquatic Chronic 1 z H410. W odniesieniu do mutagenności komórek rozrodczych dochodzi do wniosku, że kryteria rozporządzenia CLP po całościowej ocenie nie są spełnione; dla nanoform dostępne są dwa budzące zastrzeżenia badania, których wartość dowodowa jest ograniczona brakiem danych o zawartości chromu(VI). W odniesieniu do szkodliwego działania na rozrodczość uznaje stan danych za niewystarczający i zaleca zarządzenie badania wielogeneracyjnego zgodnie z OECD 443 oraz badania rozwoju prenatalnego zgodnie z OECD 414. [129]

Ta sama opinia stwierdza, że europejski wykaz klasyfikacji i oznakowania zawiera dla tlenku chromu(III) klasyfikacje własne między innymi jako Carc. 1A, Muta. 1B i Repr. 2, które częściowo wiążą się z zanieczyszczeniami chromem(VI), i zaleca organom nadzoru sprawdzenie, czy chrom(VI) jest w nim zawarty w ilości powyżej 0,1 procent bez odpowiedniej klasyfikacji. [129]

Między oceną niemiecką a francuską istnieje punkt otwarty. Lista wartości MAK i BAT wyłącza tlenek chromu(III) z oznaczenia Sh, Anses uznaje dla tej samej substancji klasyfikację jako substancji uczulającej skórę kategorii 1 za wskazaną. Obie oceny występują obok siebie. [102, 129]

Etapem uczulającym jest etap chromu(III)

Uzasadnienie MAK opisuje przebieg uczulenia skóry przez chromiany. Związki chromu(VI) penetrują warstwę rogową i są w skórze redukowane do chromu(III), prawdopodobnie przede wszystkim przez aminokwasy zawierające siarkę i glutation. „Diese dreiwertigen Chromverbindungen sind im Unterschied zu den sechswertigen in der Lage, an hochmolekulare Carriermoleküle wie Proteine zu binden und können als Haptene fungieren" i w ten sposób indukować uczulenie skóry. Także w genotoksyczności uczestniczy chrom trójwartościowy: powstały w jądrze komórkowym chrom(III) tworzy addukty z DNA, „überwiegend um ternäre Komplexe aus DNA, Chrom(III) und kleinen Molekülen wie Ascorbat, Glutathion, Cystein oder Histidin", które mogą powodować mutacje genowe, pęknięcia dwuniciowe DNA, pęknięcia chromosomów i mikrojądra. [128]

Przypadek precedensowy: skóra

To samo uzasadnienie MAK opisuje przypadek zastosowania, w którym chrom(III) od dawna stosowany jest jako substancja robocza: „Die Gerbung erfolgt zwar mit Chrom(III)-Verbindungen, aus diesen können aber bei ungeeigneten Verarbeitungs- oder Lagerungsmethoden geringe Mengen Chrom(VI)-Verbindungen entstehen. Wird das Chrom(III) in situ durch Reduktion von Chrom(VI)-Verbindungen gebildet, kann bei unvollständiger Reduktion ebenfalls lösliches Chrom(VI) im Leder verbleiben." [128]

Oba stwierdzenia tego zdania dotyczą omawianego tu procesu. Z chromu(III) może w nieodpowiednich warunkach powstać chrom(VI), a niepełna redukcja in situ pozostawia rozpuszczalny chrom(VI). Dla obróbki na gorącym elemencie kompletność redukcji nie jest według informacji samych dostawców zapewniona.

Mobilność i wniosek o pracy bezodpływowej

Procedury według rozdziału 26 pracują na mokro. Natryskuje się roztwór, wyciera się ściereczkami, a według instrukcji MATinspired spłukuje się wodą. Powstaje tym samym faza ciekła, która według stanu informacji dostawców może nadal zawierać chrom(VI), ponieważ pełna przemiana nie jest zapewniona, a procedura dopuszczenia przy wyniku negatywnym nie jest według certyfikatu jednostki badawczej wiarygodna. Dochodzą do tego rozpuszczalne kompleksy chromu(III), których składu się nie oznacza. [132, 116]

O unieszkodliwianiu tej fazy ciekłej strony produktowe oraz pytania i odpowiedzi MATinspired nie zawierają żadnej informacji, a pranie używanych ściereczek jest tam wyraźnie przewidziane. Instrukcja stanowiskowa niemieckiej branżowej instytucji ubezpieczenia wypadkowego budownictwa wymaga dla tej samej czynności zbierania odpadów w miejscu powstawania do worków PE lub big-bagów oraz ich oznakowania. Z obu wynika wymóg wykonywania takich prac bezodpływowo i traktowania powstającej cieczy jako odpadu niebezpiecznego, dopóki jej zawartość chromu(VI) nie zostanie oznaczona wiarygodną metodą. [126, 132]

Powrót niezwiązanego chromu(III) na gorący element

W osnowie stopu chrom jest związany i dostępny dla reakcji tylko przez powierzchnię. Po redukcji związki chromu(III) występują drobno rozprowadzone i niezwiązane na powierzchni oraz w przylegającym materiale. Stan ten jest stanem wyjściowym powstawania chromianów, jak udokumentowano je w niniejszej analizie: patent z 1939 roku opisuje celowe wytwarzanie chromianu wapnia z materiału zawierającego chrom przy użyciu wapna i tlenu z powietrza, Mao i in. wykazują powstawanie chromianu wapnia z chromu(III) w obecności tlenku wapnia w oknie temperatur od 500 do 900 °C, a Verbinnen i in. pokazują tę samą zależność dla związków metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych. [1, 9, 10]

Jeżeli obrobiony materiał izolacyjny zostanie zgodnie z instrukcją Vattenfall Generation NL ponownie zabudowany, a instalacja uruchomiona, wszystkie warunki są spełnione na nowo, a partner reakcji chrom występuje w formie łatwiej dostępnej niż poprzednio. Badania tego przypadku nie ma. Informacja dostawcy, że przemiany powrotnej nie obserwowano w temperaturze pokojowej, go nie obejmuje. [115, 132]

Rozgraniczenie

Mniejsza toksyczność związków chromu(III) w porównaniu ze związkami chromu(VI) jest bezsporna i nie jest tu podważana. Związki chromu(III) nie noszą kategorii rakotwórczości ani kategorii mutagenności komórek rozrodczych. Stwierdzenia, że produkt reakcji jest niekrytyczny, nieszkodliwy albo non-toxic, idą dalej. Zawierają stwierdzenie o substancjach, których się nie oznacza, pomijają oznaczenie Sh rozpuszczalnych związków chromu(III), pomijają urzędową ocenę jednego państwa członkowskiego dotyczącą uczulania skóry i zagrożenia dla wód oraz zakładają kompletność przemiany, której żaden dostawca nie zapewnia.

28. Własne wyniki z pola

Podstawą tej ekspertyzy nie są wyłącznie cudze dokumenty. Od 2019 roku prowadzimy własne badania w polu, częściowo samodzielnie, częściowo przez zlecone podmioty trzecie, i są one udokumentowane.

Badano na instalacjach w eksploatacji i w utrzymaniu: silniki i moduły kogeneracyjne, elektrownie, instalacje spalania wewnątrz i zewnątrz, silniki okrętowe, pojazdy i maszyny budowlane. Sprawdziliśmy przy tym na różnych instalacjach niemal każdy dostępny na rynku materiał izolacyjny.

Stosowano próbki przetarcia, próbki materiałowe i analizy laboratoryjne, oceniane w laboratorium mobilnym oraz przez laboratoria zewnętrzne. W początkowym okresie także my używaliśmy testu szybkiego. Nie używamy go już, z powodów przedstawionych w rozdziale 19.

Niniejsza ekspertyza nie twierdzi, że dotyczy to każdego podzespołu, i nie chce niczego przerysowywać. Po siedmiu latach pracy w polu nie możemy jednak dla żadnego z wymienionych obszarów zastosowania stwierdzić braku obciążenia ani odwołać alarmu.

29. Co można jeszcze zbadać, a co nie jest już otwarte

Pozornie nieszkodliwy chrom(III)

Potrzeba badań może w konkretnym przypadku instalacji dotyczyć kinetyki, miejscowych warunków tlenowych i wilgotnościowych, wpływu cykli temperaturowych, chemii powierzchni lub ilościowego stosunku poszczególnych chromianów. Pytania te dotyczą nasilenia przebiegu reakcji.

Nie uchylają one drogi powstawania. Jest ona od 1939 roku udokumentowana w formie patentu, potwierdzona doświadczalnie na granicy faz metal–materiał izolacyjny i od kwietnia 1990 roku jest przedmiotem ostrzeżeń producentów. Jest zarazem realnością eksploatacyjną: instrukcje pracy operatorów opisują ją z oknem temperatur i źródłem wapnia, a własne wyniki z pola z siedmiu lat potwierdzają ją na silnikach, turbinach, w elektrowniach, na statkach i w pojazdach. Pytania otwarte dotyczą nasilenia, a nie występowania.

Powstawanie in situ przedstawiane jest przy tym nadal jako zanieczyszczenie albo jako niemożliwe do uniknięcia następstwo eksploatacji. Trafne jest, że chodzi o reakcję termochemiczną, której drugi partner jest określany przez wybór materiału. Kto umieszcza materiał zawierający tlenki metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych na gorącym elemencie ze stali stopowej z chromem, godzi się na to powstawanie, i to odkąd zależności są udokumentowane.

Wobec chemii reakcji publicznie udokumentowanej od 1939 roku, podejścia zapobiegawczego Toshiby z 2010 roku i dowodu na granicy faz z 2015 roku powstaje pytanie, dlaczego droga powstawania przedstawiana jest w informacjach o wyrobach i w ostrzeżeniach do dziś jako otwarta lub niemożliwa do odtworzenia.

Z punktu widzenia eksperta ds. chromianów można merytorycznie wskazać brak zainteresowania producentów materiałów izolacyjnych i silników jasnym przedstawieniem wynikającej z materiału przyczyny oraz jej zapobiegawczym usunięciem, o ile opiera się to na udokumentowanych lukach informacyjnych. Przedstawienie możliwie niejasne może odpowiadać interesom ekonomicznym. Ocena ta dotyczy rozpoznawalnej komunikacji i jej skutku; konkretny zamiar wewnętrzny nie jest tym samym twierdzony jako fakt ustalony.

Pogłębione źródła umożliwiają konkretne pytania zwrotne: czy przy badaniach zgodności z chromem badano tylko trwałość materiału izolacyjnego, czy oznaczano także Cr(VI)? Czy znaną reakcję metal–materiał izolacyjny ujęto w przewidzianych warunkach stosowania? Dlaczego odpowiednich wskazań brakuje w określonych dokumentach dotyczących konkretnych wyrobów? Jakie zmiany ostrzeżeń, materiałów lub powierzchni kontaktowych nastąpiły po własnych wynikach badań? Odpowiedzi da się oprzeć na sprawozdaniach z badań, historiach wersji i listach adresatów.

Pozostałości ze spalania i przekazywanie wyników badań

Czy w popiołach oznacza się tylko chrom ogólny, czy także Cr(VI)? Czy pobór próbek obejmuje także resztki popiołu pozostałe na ruszcie i pozostałości z komory spalania przed wyłączeniem i po nim oraz osady istotne dla remontu i czyszczenia? Jakie zmiany powstają wskutek historii temperatury i tlenu przy wyłączaniu, termicznej obróbki wtórnej lub starzenia? Czy ocena unieszkodliwiania i eluatu mylona jest z oceną narażenia przez drogi oddechowe, przez skórę i drogą doustną? Jakie wyniki z projektów badawczych bliskich przemysłowi przeniesiono do ostrzeżeń i instrukcji pracy?

Rdzeniem rzeczowym jest możliwa luka wdrożeniowa między dostępną wiedzą o substancjach, informacją odniesioną do zastosowania i realnie stosowaną ochroną. Istniejące źródła i obserwacje polowe uzasadniają celowe sprawdzenie tych punktów stycznych. Zamiaru zatajenia ani nieprawidłowego postępowania wszystkich operatorów nie wyprowadza się z tego jako faktu.

30. Skutki prawne nieprzestrzegania przepisów

Dotychczasowe rozdziały dotyczą drogi powstawania, materiału dowodowego i obowiązków. Ten rozdział dotyczy tego, co następuje, gdy obowiązki te nie są spełniane. Przedstawienie ogranicza się do prawa obowiązującego i przy każdym stwierdzeniu podaje źródło. Istotne jest, że we wszystkich czterech przedstawionych porządkach prawnych sankcja wiąże się z zaniechanym obowiązkiem, a nie z już powstałą szkodą na zdrowiu.

Niemcy: wykroczenie, przestępstwo i regres

Niemieckie rozporządzenie o substancjach niebezpiecznych wymienia naruszenia swoich podstawowych obowiązków w § 22 ustęp 1. Przepis rozpoczyna się słowami: „Ordnungswidrig im Sinne des § 26 Absatz 1 Nummer 8 Buchstabe b des Chemikaliengesetzes handelt, wer vorsätzlich oder fahrlässig", czyli: kto działa umyślnie lub nieumyślnie, popełnia wykroczenie w rozumieniu § 26 ustęp 1 punkt 8 litera b niemieckiej ustawy o chemikaliach. Dla omawianego stanu rzeczy istotne są trzy punkty. Punkt 1a obejmuje ocenę ryzyka, która wbrew § 6 ustęp 8 zdanie 1 nie została udokumentowana albo została udokumentowana nieprawidłowo, niekompletnie lub nieterminowo. Punkt 3 obejmuje tego, kto dopuszcza do podjęcia pracy wbrew § 7 ustęp 1, a więc zanim przeprowadzono ocenę ryzyka i podjęto wymagane środki ochronne. Punkt 5 obejmuje tego, kto wbrew § 7 ustęp 7 zdanie 1 nie sprawdza lub nie sprawdza w terminie działania i skuteczności technicznych środków ochronnych [103].

Wysokość grzywny wynika nie z samego rozporządzenia, lecz z ustawy o chemikaliach. § 26 ustęp 3 stopniuje kwoty maksymalne; za naruszenia na podstawie § 26 ustęp 1 punkt 8 litera b, a więc za przepisy służące ochronie pracowników, grzywna wynosi do 50 000 euro [104].

Powyżej wykroczenia zaczyna się prawo karne, i to bez konieczności powstania szkody. § 22 ustęp 2 rozporządzenia o substancjach niebezpiecznych stanowi: „Wer durch eine in Absatz 1 bezeichnete Handlung das Leben oder die Gesundheit eines anderen oder fremde Sachen von bedeutendem Wert gefährdet, ist nach § 27 Absatz 2 bis 4 des Chemikaliengesetzes strafbar." [103] § 27 ustęp 2 ustawy o chemikaliach przewiduje za umyślne narażenie karę pozbawienia wolności do pięciu lat albo grzywnę, ustęp 4 za działanie nieumyślne karę pozbawienia wolności do dwóch lat albo grzywnę. Usiłowanie jest karalne na podstawie ustępu 3. Znamieniem czynu jest narażenie życia lub zdrowia, a nie ich naruszenie [105].

Konstrukcja ta ma dla omawianego stanu rzeczy istotne znaczenie. Choroba zawodowa wywołana chromem(VI) ujawnia się z opóźnieniem liczonym w latach, a nawet dziesięcioleciach. Przepis karny wymagający powstałej szkody byłby w tym okresie praktycznie bezskuteczny. Czyn narażenia natomiast obejmuje moment, w którym czynność jest wykonywana bez oceny i bez środków ochronnych.

Do tego dochodzi regres instytucji ubezpieczenia wypadkowego. Zgodnie z § 110 niemieckiej Księgi Siódmej Kodeksu Socjalnego (Siebtes Buch Sozialgesetzbuch) osoby, których odpowiedzialność jest ograniczona na podstawie §§ 104 do 107, odpowiadają wobec instytucji ubezpieczenia społecznego za wydatki powstałe wskutek zdarzenia ubezpieczeniowego, jeżeli spowodowały to zdarzenie „vorsätzlich oder grob fahrlässig", czyli umyślnie lub przez rażące niedbalstwo. Wina musi odnosić się jedynie do działania lub zaniechania, które spowodowało zdarzenie ubezpieczeniowe. Odpowiedzialność jest ograniczona co do wysokości do cywilnoprawnego roszczenia odszkodowawczego; zamiast renty można żądać wartości skapitalizowanej. Instytucja może według słusznego uznania w całości lub w części zrezygnować z roszczenia [106]. Przy uznanej chorobie zawodowej z wieloletnimi kosztami renty, leczenia i rehabilitacji regres ten jest z reguły ekonomicznie największą pozycją i dotyka tego, czyja odpowiedzialność wobec pracownika jest sama ograniczona.

Po stronie środowiskowej obowiązuje § 326 ustęp 1 niemieckiego kodeksu karnego (Strafgesetzbuch). Obejmuje on tego, kto odpady poza zakładem dopuszczonym do tego celu albo z istotnym odstępstwem od przewidzianej lub dopuszczonej procedury zbiera, przewozi, przetwarza, odzyskuje, magazynuje, składuje, odprowadza, usuwa lub nimi handluje, o ile odpady należą do jednej z wymienionych kategorii zagrożeń. Należą do nich odpady, które są „für den Menschen krebserzeugend, fortpflanzungsgefährdend oder erbgutverändernd", czyli rakotwórcze, działające szkodliwie na rozrodczość lub mutagenne dla człowieka. Zagrożenie karą wynosi do pięciu lat pozbawienia wolności albo grzywnę, przy działaniu nieumyślnym zgodnie z ustępem 5 punkt 1 do trzech lat [107]. Izolacje, osady i popioły zawierające chromiany objęte są tym ujęciem z chwilą, gdy są traktowane jako odpad; klasyfikacja wynika przy tym nie ze stanu dostawy, lecz ze stanu użytkowania.

Niderlandy: obowiązek substytucji, kara administracyjna i przestępstwo gospodarcze

Niderlandzkie rozporządzenie o warunkach pracy (Arbeidsomstandighedenbesluit) reguluje czynności z substancjami rakotwórczymi w rozdziale 4 części 2. Artykuł 4.17 nosi tytuł „Voorkomen van blootstelling; vervangen" i wymaga środków technicznych i organizacyjnych, które możliwie najpełniej zapobiegają możliwości narażenia u źródła, przede wszystkim przez zastąpienie substancji lub procesów rakotwórczych, mutagennych lub działających szkodliwie na rozrodczość, „voor zover dit technisch uitvoerbaar is", czyli w zakresie technicznie wykonalnym, substancjami lub procesami, przy których pracownicy nie są narażeni lub są narażeni w mniejszym stopniu [109]. Pierwszeństwo substytucji jest zatem sformułowane podobnie jak w prawie niemieckim, lecz z kryterium wykonalności technicznej.

Nieprzestrzeganie obowiązków wynikających z ustawy o warunkach pracy (Arbeidsomstandighedenwet) i z przepisów na niej opartych stanowi zgodnie z artykułem 33 ustęp 1 i 2 wykroczenie. Artykuł 34 ustęp 1 powierza nałożenie kary administracyjnej wyznaczonemu do tego urzędnikowi. Zgodnie z artykułem 34 ustęp 3 kara pieniężna wynosi najwyżej kwotę piątej kategorii według artykułu 23 ustęp 4 niderlandzkiego kodeksu karnego [108]; kwota ta od 1 stycznia 2026 roku wynosi 110 000 euro, a kwota szóstej kategorii 1 100 000 euro [111]. Przy naruszeniu tego samego rodzaju w ciągu poprzedzających pięciu lat artykuł 34 ustęp 5 podwyższa karę pieniężną o 100 procent, a przy dwóch wcześniejszych naruszeniach lub przy naruszeniach uznanych za ciężkie zgodnie z ustępami 6 i 7 o 200 procent; przy naruszeniach ciężkich ustęp 9 wydłuża okres odniesienia do dziesięciu lat [108].

Przepis karny znajduje się w artykule 32 ustawy o warunkach pracy (Arbeidsomstandighedenwet): „Het is de werkgever verboden handelingen te verrichten of na te laten in strijd met deze wet of de daarop berustende bepalingen indien daardoor, naar hij weet of redelijkerwijs moet weten, levensgevaar of ernstige schade aan de gezondheid van een of meer werknemers ontstaat of te verwachten is." [108] Pracodawcy zakazuje się zatem działania lub zaniechania sprzecznego z tą ustawą lub z przepisami na niej opartymi, jeżeli powstaje przez to albo jest do przewidzenia, jak wie lub rozsądnie wiedzieć powinien, zagrożenie życia albo poważna szkoda na zdrowiu jednego lub większej liczby pracowników. Miarą nie jest więc sama pozytywna wiedza, lecz również to, co pracodawca rozsądnie wiedzieć powinien. Artykuł 1 punkt 1 ustawy o przestępstwach gospodarczych (Wet op de economische delicten) wymienia artykuł 32 ustawy o warunkach pracy wyraźnie jako przestępstwo gospodarcze. Zgodnie z artykułem 2 ustęp 1 tej samej ustawy czyny te są występkami, o ile popełniono je umyślnie, a w pozostałych przypadkach wykroczeniami. Artykuł 6 ustęp 1 punkt 1 przewiduje za czyn umyślny karę pozbawienia wolności do sześciu lat, karę pracy społecznej albo grzywnę piątej kategorii, a punkt 4 za wykroczenie areszt do roku, karę pracy społecznej albo grzywnę czwartej kategorii [110].

Zjednoczone Królestwo: COSHH i Health and Safety at Work etc. Act

Regulation 7(1) Control of Substances Hazardous to Health Regulations 2002 stanowi: „Every employer shall ensure that the exposure of his employees to substances hazardous to health is either prevented or, where this is not reasonably practicable, adequately controlled." Regulation 7(2) wskazuje pierwszeństwo substytucji: „substitution shall by preference be undertaken", przy czym pracodawca w zakresie rozsądnie wykonalnym zastępuje stosowanie substancji niebezpiecznej substancją lub procesem, który eliminuje lub zmniejsza zagrożenie. Jeżeli zapobieżenie narażeniu na czynnik rakotwórczy nie jest rozsądnie wykonalne, regulation 7(5) wymaga dodatkowo pełnej hermetyzacji procesu i układów manipulacyjnych, o ile jest to wykonalne, zakazu jedzenia, picia i palenia w obszarach mogących być zanieczyszczonymi, regularnego i doraźnego czyszczenia podłóg, ścian i innych powierzchni, oznakowania objętych obszarów i instalacji odpowiednimi znakami ostrzegawczymi oraz bezpiecznego magazynowania, przenoszenia i usuwania w zamkniętych i wyraźnie oznakowanych pojemnikach [113].

Obowiązki te są zagrożone sankcją karną. Zgodnie z section 33(1)(c) Health and Safety at Work etc. Act 1974 przestępstwem jest naruszenie health and safety regulations albo wydanego na ich podstawie nakazu. Section 33(2) odsyła co do trybu postępowania i kary maksymalnej do Schedule 3A. Czyn z section 33(1)(c) może tam być ścigany wedle wyboru w trybie uproszczonym albo z aktu oskarżenia; w trybie oskarżenia kara maksymalna wynosi pozbawienie wolności do dwóch lat, grzywnę albo obie, a w trybie uproszczonym pozbawienie wolności do ogólnej granicy sądu pokoju (Magistrates Court), grzywnę albo obie. Dawna granica grzywny w trybie uproszczonym w wysokości 20 000 funtów została zniesiona; obowiązujące brzmienie wymienia już tylko „a fine" [112]. Również tutaj karalność nie wymaga powstałej szkody na zdrowiu, lecz wiąże się z naruszeniem przepisu.

Stany Zjednoczone: kary pieniężne OSHA, przepis karny i prawo zamówień publicznych

W Stanach Zjednoczonych dla chromu(VI) obowiązuje standard 29 CFR 1910.1026 z dopuszczalną wartością narażenia 5 µg/m³ i wartością działania 2,5 µg/m³ (rozdział 18). Kary pieniężne w trybie administracyjnym na podstawie section 17 Occupational Safety and Health Act są corocznie waloryzowane o inflację. Dla kar wymierzonych po 15 stycznia 2026 roku wynoszą one do 16 550 dolarów amerykańskich za naruszenie przy serious i other-than-serious violations oraz przy naruszeniach obowiązków informacyjnych, do 16 550 dolarów amerykańskich dziennie przy nieusunięciu uchybienia po upływie wyznaczonego terminu i do 165 514 dolarów amerykańskich za naruszenie przy willful lub repeated violations [114]. Ponieważ każda objęta pozycja może być wskazana osobno, kwota łączna nie jest ograniczona tymi pojedynczymi wartościami.

Dochodzi do tego przepis karny w section 17(e): pracodawca, który umyślnie narusza standard wydany na podstawie section 6 i powoduje przez to śmierć pracownika, podlega grzywnie do 10 000 dolarów amerykańskich albo karze pozbawienia wolności do sześciu miesięcy, albo obu tym karom; po pierwszym skazaniu zagrożenie wzrasta do 20 000 dolarów amerykańskich albo roku [114]. W prawie zamówień publicznych dochodzi przedstawiona w rozdziale 18 klauzula DFARS 252.223-7008, która wiąże się z dostawą, a nie z narażeniem.

Co łączy te cztery porządki prawne

Punkty zaczepienia leżą zgodnie przed szkodą. Niemcy sankcjonują brak dokumentacji, podjęcie czynności bez oceny i zaniechaną kontrolę skuteczności oraz uznają narażenie życia lub zdrowia za przestępstwo. Niderlandy karzą nieprzestrzeganie obowiązków karą pieniężną i uznają za karalne działanie lub zaniechanie, o którym pracodawca wie lub rozsądnie wiedzieć powinien, że powstaje z niego albo jest do przewidzenia zagrożenie życia albo poważna szkoda na zdrowiu. Zjednoczone Królestwo wiąże sankcję z naruszeniem Regulations. Stany Zjednoczone wiążą ją z naruszeniem standardu i podwyższają zagrożenie przy umyślności i powtarzalności.

Dla omawianego stanu rzeczy wynika z tego jasna sytuacja dowodowa. Ponieważ środki ochronne według niemieckiej TRGS 561 obowiązują już wtedy, gdy obciążenia chromem(VI) nie można wykluczyć (rozdział 6), i ponieważ ujemny wynik pomiaru bez podania odzysku na tej samej matrycy nie pozwala na wypowiedź o zawartości (rozdział 17), w sporze decyduje nie pomiar, lecz dokumentacja: czy istnieje ocena ryzyka obejmująca połączenie materiałów gorącego elementu ze stali stopowej z chromem i zasadowego materiału izolacyjnego, czy przeprowadzono i uzasadniono ocenę możliwości substytucji oraz czy sprawdzono skuteczność podjętych środków.

Brakująca lub nietrafna ocena narażenia na chrom(VI) nie jest zatem w żadnym z tych czterech porządków prawnych marginalną kwestią organizacji zakładu. Jest zagrożona karą pieniężną, w górnym zakresie karą kryminalną, a w razie szkody uruchamia regres instytucji ubezpieczenia społecznego.

31. O wyborze cytowanych przepisów

W niniejszej analizie często cytowane są przepisy niemieckie, w szczególności TRGS 561 i niemieckie rozporządzenie o substancjach niebezpiecznych (Gefahrstoffverordnung). Są na to dwa powody. Pracuję z Niemiec, wspólnie z kolejnym ekspertem ds. chromianów, który działa w ochronie pracy i środowiska. A niemiecka TRGS 561 opisuje omawiany tu przypadek zastosowania wyraźnie, z termicznie obciążonymi komponentami przemysłowymi ze stali stopowej z chromem, z tlenkami metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych z materiałów izolacyjnych i past montażowych oraz z własnym katalogiem środków. [19]

Surowszych kryteriów niż prawo europejskie nie ustanawia ona przy tym. Formułuje podejście dyrektywy 2004/37/WE dla tego przypadku. Dyrektywa wymaga od ponad dwudziestu lat, aby przy wszystkich czynnościach z możliwością narażenia ustalać rodzaj, zakres i czas trwania narażenia i uwzględniać przy tym dalsze drogi narażenia, w tym wchłanianie do skóry lub przez skórę. Obowiązuje ona we wszystkich państwach członkowskich. [18]

W praktyce ocena opiera się przeważnie na pomiarach powietrza, ponieważ wartości wiążące ustalono jako stężenia w powietrzu. Dla zagrożenia przez kontakt ze skórą istnieje w Niemczech wraz z TRGS 401 odrębna procedura oceny, która występuje obok pomiaru powietrza. [99]

Związki chromu(VI) są pod tym względem niezwykłe. Lista wartości MAK i BAT 2026 prowadzi je z oznaczeniem wchłaniania przez skórę H, oznaczeniem uczulania Sh, kategorią rakotwórczości 1 i kategorią mutagenności komórek rozrodczych 2. Według tabeli 2 niemieckiej TRGS 401 połączenie wchłaniania przez skórę z klasyfikacją jako rakotwórcze kategorii 1 daje przy każdym rodzaju kontaktu wysokie zagrożenie, bez progu dla czasu trwania lub powierzchni. Chromian wapnia i chromian sodu są dodatkowo sklasyfikowane jako bardzo toksyczne dla organizmów wodnych, powodujące długotrwałe skutki. Obok siebie znajdują się tym samym cztery poziomy oceny, inhalacyjny, dermalny, doustny i środowiskowy. Azbest nie nosi ani zwrotu wskazującego rodzaj zagrożenia odniesionego do skóry, ani zagrożenia dla wód. [102, 99, 98]

Dla pomiaru powietrza wynika z tego praktyczna granica. Skupiska pyłu zawierającego chromiany w izolacjach, na kołnierzach i w pustych przestrzeniach uwalniają się dopiero przy manipulowaniu. Ogólny pomiar powietrza w pomieszczeniu ich nie obejmuje. Niemiecka TRGS 561 wychodzi dlatego w punkcie 5.9.3 ustęp 5 od czynności i wymaga minimalizacji powstawania i rozprzestrzeniania się pyłu, aż po przykrywanie krat pomostowych, do tego kombinezonu ochrony chemicznej typu 5 z kapturem, rękawic tekstylnych powlekanych nitrylem, ochrony oczu, ochrony dróg oddechowych co najmniej FFP2, a przy czynnościach dłużej trwających półmasek z filtrami P3, oraz usuwania zanieczyszczonej jednorazowej odzieży ochronnej. [19]

To samo dotyczy popiołów zawierających chromiany przy remoncie wewnątrz pieców spalania. Montuje się tam rusztowania, a elementy rusztu ze stali nierdzewnej są nie tylko obchodzone i poddawane przeglądowi, lecz także obrabiane powierzchniowo, demontowane i wymieniane. Z własnej pracy w polu znane są podwyższone obciążenia powietrza związkami chromu(VI) przy takich pracach; odpowiadające im wartości pomiarowe nie są publiczne i nie są tutaj podawane.

Pojedynczy pomiar i tak nie nadaje się tam jako miara, ani do uznania braku zagrożenia, ani do jego wykazania. Zawartość tlenków zasadowych we wsadzie waha się i nie jest określona wyłącznie przez skład odpadów. Paoletti podaje zawartość tlenku wapnia w odpadach komunalnych na około 3 procent i opisuje na tej podstawie powstawanie chromianu wapnia między 500 a 850 °C przy wystarczającym ciśnieniu parcjalnym tlenu. Dochodzi do tego dodawanie sorbentów zawierających wapń w eksploatacji instalacji. Przy kondycjonowanej sorpcji na sucho następuje to za kotłem, przy temperaturach spalin około 130 do 150 °C, przy absorpcji natryskowej mlekiem wapiennym między 140 a 200 °C, a więc poza oknem powstawania. Przy odsiarczaniu bezpośrednim natomiast wodorotlenek wapnia lub mączkę wapienną wprowadza się do komory paleniskowej przy około 900 °C albo do dalszych ciągów kotłowych przy około 350 °C, w udokumentowanym zastosowaniu z dawkami od 140 do 375 kilogramów na godzinę. Dla oceny remontu należy zatem wyjaśnić, jaką metodę odsiarczania prowadzi instalacja i w którym miejscu wprowadzany jest sorbent. [50, 149, 150]

Czego nie odwzorowuje pomiar powietrza: wynik z rąk we francuskim badaniu polowym

Francuskie badanie polowe mierzy nie tylko powierzchnie, lecz także ręce. Przed demontażem wartość leżała poniżej granicy oznaczalności 40 ng, po demontażu wynosiła 45,4 ng, a autorzy wyraźnie stwierdzają zanieczyszczenie rąk mimo noszonych jednorazowych rękawic nitrylowych. Noszono ponadto jednorazowe półmaski FFP3 i kombinezon roboczy typu 5. W tym samym przebiegu wartości w powietrzu pozostały niskie, a wartości w moczu jedenastu badanych mechaników wynosiły średnio 0,26 µg na gram kreatyniny, a więc poniżej biologicznej wartości odniesienia 0,54. Narażenie przez skórę nie jest w tej konstelacji odwzorowywane ani przez pomiar powietrza, ani przez monitoring biologiczny. [5]

Rękawica nie jest przy tym słabym miejscem. Rękawica nitrylowa oddziela skórę od substancji; otwarte pozostają zakończenie rękawa, przez które wnika pył, oraz moment zdejmowania, w którym zanieczyszczona strona zewnętrzna dotyka wnętrza dłoni. W praktyce zakleja się dlatego przejście między rękawicą a rękawem kombinezonu, podobnie jak przejście między kombinezonem a obuwiem. W kombinezonach ochronnych typu 5 i 6 uszczelnione szwy i przykryte zapięcia należą do cech wyrobu, a oba zaklejone przejścia zamykają miejsca, których sam wyrób zamknąć nie może. Niemiecka reguła DGUV 112-189 stwierdza do tego ogólnie, że funkcję ochronną spełnia wyłącznie odzież zamknięta, i wymienia dla ryzyka zanieczyszczenia szczelność jako wymaganie wobec odzieży ochronnej. Autorzy francuskiego badania wyciągają ze swojego wyniku ten sam kierunek i wyraźnie zalecają poprawę protokołów zdejmowania środków ochrony indywidualnej oraz mycia rąk przed ich noszeniem i po nim. [5, 133]

To samo badanie wykazało w pobranych materiałach izolacyjnych ślady chromu(VI) od 0,01 do 0,2 mg/kg, a w jednej próbce ceramiczne włókna ogniotrwałe, które są klasyfikowane jako rakotwórcze kategorii 1B przy wdychaniu. Pozostałe próbki składały się z włókien szklanych lub krzemianowych. [5]

Kierunek rozwoju pokazuje Australia. Od 1 grudnia 2026 roku Safe Work Australia nie wydaje już wartości dopuszczalnych na stanowisku pracy dla genotoksycznych czynników rakotwórczych bez wartości progowej, włącznie ze związkami chromu(VI). Miejsce wartości granicznej zajmuje obowiązek wyeliminowania narażenia albo zminimalizowania go w stopniu tak dużym, jak jest to rozsądnie wykonalne. [58]

32. Rząd wielkości: eksperyment myślowy

W tym rozdziale nie jest obliczane, ile instalacji jest obciążonych. Liczba ta nie została nigdzie zebrana, a każda jej wartość byłaby wymyślona. Obliczane jest, jak często występuje sytuacja, w której należałoby sprawdzić, czy obciążenie chromem(VI) da się wykluczyć. Dane o zasobach pochodzą z publicznych informacji producentów, ze statystyk flot i z rejestrów instalacji. Przeliczenia i założenia dotyczące interwałów są oznaczone w tekście.

Dane o zasobach ze źródeł publicznych

Caterpillar podaje dla serii 3500 zasób w eksploatacji 190 000 silników i 3 miliardy godzin pracy, przy ponad 35 latach produkcji, z zastosowaniami w górnictwie, kolejnictwie, wytwarzaniu energii elektrycznej, sektorze naftowo-gazowym oraz w żegludze. Stan wrzesień 2016. [134]

Rolls-Royce Power Systems podaje dla serii mtu 2000 i 4000 ponad 100 000 sprzedanych silników, z czego 52 000 serii 4000 i ponad 65 000 serii 2000, razem ponad 320 milionów godzin pracy, z zastosowaniami w agregatach prądotwórczych, wozidłach, jachtach, promach i lokomotywach. Stan 2021. [135]

INNIO wykazuje na dzień 31 grudnia 2025 aktywną zainstalowaną bazę marek Jenbacher i Waukesha w wysokości około 44 GW, po 42 GW w roku poprzednim, przy 3,4 GW dostaw w 2025 roku. Liczb sztuk przedsiębiorstwo nie podaje. Przy przyjętej średniej mocy jednostkowej od 1,0 do 1,5 MW odpowiada to 29 000 do 44 000 silników. [136]

GE Vernova podaje na własnej stronie wyrobu ponad 7000 turbin gazowych o ponad 800 GW zainstalowanej mocy w ponad 120 krajach i wskazuje, że dostarcza około połowy zainstalowanej światowej bazy turbin gazowych. Wynika z tego światowa flota rzędu 14 000 turbin gazowych. Pojedyncze serie dla porównania: 7F z ponad 950 zainstalowanymi jednostkami i około 175 GW, 9F z ponad 400 jednostkami w ponad 40 krajach, LM6000 z ponad 1500 sprzedanymi jednostkami. [138]

Global Coal Plant Tracker wykazuje ponad 2200 GW mocy węglowej w eksploatacji, próg ujęcia 30 MW. Przy średniej wielkości bloku 300 MW daje to około 7300 bloków z turbiną parową oraz z rurociągami pary świeżej i pary wtórnie przegrzanej ze żarowytrzymałych stali stopowych z chromem. Global Oil and Gas Plant Tracker prowadzi 16 559 bloków elektrowni naftowych i gazowych, w tym planowanych i wyłączonych z eksploatacji, próg ujęcia 50 MW, a w Unii Europejskiej oraz w Zjednoczonym Królestwie 20 MW. [139, 140]

Światowa flota handlowa obejmuje około 109 000 statków od 100 ton rejestrowych brutto, każdy z izolowanym układem wylotu spalin dla silników głównych i pomocniczych. [141]

ACEA wykazuje dla Unii Europejskiej 6 162 673 samochody ciężarowe powyżej 3,5 tony z udziałem oleju napędowego 96,3 procent oraz 699 238 autobusów z 88,7 procent, przy średnim wieku floty samochodów ciężarowych 14,0 lat. Dla Europy wraz z EFTA i Zjednoczonym Królestwem jest to 7 072 260 samochodów ciężarowych i 852 180 autobusów, do tego 302 281 600 samochodów osobowych. Średni wiek wskazuje na stopnie emisji spalin Euro V i Euro VI, czyli na pojazdy z katalizatorem utleniającym, filtrem cząstek stałych i odcinkiem SCR, a wszystko to izolowane gorące elementy ze stali stopowej z chromem. [142]

W spalaniu odpadów Europa prowadzi 498 instalacji, stan 2022, w tym Francja 116, Niemcy 91, Zjednoczone Królestwo 57, Włochy 36 i Niderlandy 12. Dla Stanów Zjednoczonych wykazano 75 instalacji. Chiny eksploatowały na koniec 2023 roku 975 instalacji z 2151 liniami spalania o wydajności 327 milionów ton w roku. Japonia prowadziła w roku obrachunkowym 2024 991 instalacji, z czego 415 z wytwarzaniem energii elektrycznej. W tych czterech regionach razem jest to 2539 instalacji. Jeżeli przenieść chiński stosunek 2,2 linii na instalację, liczba linii spalania wynosi około 5.600. [144, 145, 146, 147]

Przypadki w roku

Dla silników gazowych zakład serwisowy Jenbacher podaje konserwacje pośrednie co 10 000 godzin pracy oraz remonty generalne przy 30 000 i 60 000 godzin pracy. Przy konserwatywnie przyjętych 5000 godzin pracy w roku daje to jeden remont generalny co sześć lat, a więc dla wymienionej wyżej floty 4800 do 7300 zdarzeń w roku. [148]

Dla bloków węglowych remont co dwa lata daje około 3650 zdarzeń w roku. Dla linii spalania remont na linię i rok daje około 5600 zdarzeń. Dla statków jedno działanie na torze spalin co dwa i pół roku daje około 44 000 zdarzeń. Dla pojazdów użytkowych w Unii Europejskiej jeden pobyt w warsztacie na pojazd i rok daje około 6,9 miliona pobytów, przy 250 dniach roboczych około 27 000 na dzień roboczy.

Dla samochodów osobowych Deutsche Automobil Treuhand wykazuje 0,35 naprawy na pojazd i rok, w 2022 roku było to 0,40, a w 2019 jeszcze 0,51; konserwacje i przeglądy nie są w tej liczbie ujęte. W odniesieniu do 255 999 373 samochodów osobowych w Unii Europejskiej jest to około 90 milionów napraw w roku albo 358 000 na dzień roboczy. Jaki udział z tego dotyczy komory silnika lub układu wylotu spalin, nie został zbadany. [143, 142]

Założenia w tym rozdziale

Przyjęto średnią moc jednostkową przy silnikach gazowych, średnią wielkość bloku przy elektrowniach węglowych, liczbę linii spalania na instalację poza Chinami, roczne godziny pracy, interwał remontowy przy elektrowniach, liniach spalania i statkach oraz częstość pobytów w warsztacie przy pojazdach użytkowych. Dane producentów Caterpillar i Rolls-Royce są skumulowanymi liczbami z eksploatacji i ze sprzedaży, a nie aktywną flotą. Nie każde wymienione zastosowanie ma izolację w dotkniętym oknie temperaturowym. Segmenty nie są dodawane, ponieważ mają różne jednostki liczenia i nakładają się na siebie; silniki okrętowe są na przykład częściowo już ujęte w liczbach producentów.

Co z tego wynika

Przyjęte zdarzenia w czterech segmentach przemysłowych sumują się do około 58 000 do 61 000 w roku, jeszcze bez odjęcia nakładających się przypadków. Dochodzi do tego około 6,9 miliona pobytów w warsztacie przy pojazdach użytkowych i około 90 milionów napraw samochodów osobowych w Unii Europejskiej, których istotny udział nie został określony liczbowo.

Przedmiotem oceny nie jest zatem odosobniony przypadek. Uwalnianie zachodzi codziennie, w komorach silnika, na pojazdach, na turbinach, w elektrowniach i w instalacjach spalania, w liczbie, której nie da się określić, i w przeważającej części niezauważone. Wywołuje je substancja, która dała tej analizie tytuł.

Każdy z tych przypadków byłby w Niemczech czynnością w rozumieniu punktu 5.9.3 ustęp 5 niemieckiej TRGS 561. W pozostałych rozpatrywanych porządkach prawnych obowiązek oceny przed rozpoczęciem pracy wynika z przepisów wymienionych w rozdziale 25. Wartości progowej, poniżej której reżim ochronny by odpadał, nie zawiera żaden z tych porządków. Wykluczenia obciążenia nie da się wiarygodnie przeprowadzić rozpowszechnionymi procedurami, ponieważ kolorymetryczny test szybki może dać wynik fałszywie negatywny, a dla matrycy materiału izolacyjnego nie istnieje znormalizowana metoda (rozdziały 17 i 19). [19]

33. Obowiązki w Polsce

Rozdział 31 podaje powody, dla których w tej analizie cytowane są przede wszystkim przepisy niemieckie. Dla przedsiębiorstwa w Polsce obowiązek wynika z prawa polskiego. Ten rozdział zestawia obowiązujące przepisy polskie i przy każdym stwierdzeniu podaje źródło. Przepisy niemieckie pozostają punktem odniesienia, ponieważ jako jedyne opisują omawiany przypadek zastosowania wyraźnie.

Podstawa obowiązku: ustalenie przed podjęciem pracy

Art. 220 § 1 Kodeksu pracy stanowi: „Niedopuszczalne jest stosowanie materiałów i procesów technologicznych bez uprzedniego ustalenia stopnia ich szkodliwości dla zdrowia pracowników i podjęcia odpowiednich środków profilaktycznych.” Przepis nie wymienia żadnej substancji. Zakazuje stosowania materiału lub procesu, dopóki stopień jego szkodliwości nie został ustalony i dopóki nie podjęto środków profilaktycznych. § 3 wyłącza substancje chemiczne i ich mieszaniny z upoważnienia do wydania rozporządzenia zawartego w § 2; dla nich obowiązują przepisy wymienione poniżej. [151]

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 grudnia 2004 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych wymaga w § 2 od pracodawcy „ustalenia, czy w środowisku pracy występuje czynnik chemiczny stwarzający zagrożenie oraz do dokonania i udokumentowania oceny ryzyka zawodowego stwarzanego przez czynnik chemiczny". § 3 ust. 1 wymienia osiem elementów, które ocena musi uwzględnić, od niebezpiecznych właściwości czynnika przez informacje od dostawcy aż po warunki pracy przy jego użytkowaniu. § 3 ust. 5 wymaga formy pisemnej. Dla omawianego stanu rzeczy istotny jest § 3 ust. 4: „Ocena ryzyka zawodowego musi zawierać ocenę także tych rodzajów prac, w czasie których może wystąpić istotny wzrost narażenia, w szczególności: 1) podczas remontów i napraw urządzeń". Remont i naprawa urządzenia są więc wymienione wyraźnie. [152]

Zakres pojęcia czynnika chemicznego jest w tym rozporządzeniu szerszy niż obrót handlowy. § 1 pkt 1 obejmuje każdy pierwiastek lub związek chemiczny w stanie, w jakim jest wytwarzany, stosowany „lub uwalniany w środowisku pracy, w tym podczas usuwania go w postaci odpadów, w trakcie każdej pracy, niezależnie od faktu, czy jest albo nie jest wytwarzany celowo lub jest albo nie jest wprowadzany do obrotu". Chromian powstający na granicy między izolacją a gorącym podzespołem jest objęty tą definicją, choć nikt go nie kupił ani nie zamierzał wytworzyć. [152]

Obowiązek zastąpienia i kolejność środków

Obowiązek zastąpienia dla czynników rakotwórczych stoi w art. 222 § 1 Kodeksu pracy: „W razie zatrudniania pracownika w warunkach narażenia na działanie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym, mutagennym lub reprotoksycznym, pracodawca zastępuje te substancje chemiczne, ich mieszaniny, czynniki lub procesy technologiczne mniej szkodliwymi dla zdrowia lub stosuje inne dostępne środki ograniczające stopień tego narażenia, przy odpowiednim wykorzystaniu osiągnięć nauki i techniki." Brzmienie to obowiązuje od 29 czerwca 2024 r. [151]

Dla czynników chemicznych w ogóle to samo pierwszeństwo wynika z § 7 rozporządzenia o czynnikach chemicznych: preferowanym działaniem powinno być „unikanie stosowania czynnika chemicznego stwarzającego zagrożenie, poprzez zastąpienie go czynnikiem chemicznym lub procesem, który w warunkach jego stosowania nie stwarza zagrożenia lub stwarza mniejsze zagrożenie dla bezpieczeństwa i zdrowia pracowników". § 8 ust. 2 ustala kolejność dalszych środków: wyeliminowanie uwalniania przez właściwe projektowanie procesów pracy i kontrolę techniczną, ograniczenie uwalniania, środki ochrony zbiorowej u źródła powstawania zagrożenia, a na końcu środki ochrony indywidualnej, „jeżeli zagrożeniu nie można przeciwdziałać w inny sposób". Kolejność jest ta sama co w prawie niemieckim. [152]

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 26 lipca 2024 r. w sprawie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym, mutagennym lub reprotoksycznym w środowisku pracy reguluje stopnie następujące po zastąpieniu. Jeżeli zastąpienie jest z przyczyn technicznych niemożliwe, § 4 ust. 2 wymaga, aby wytwarzanie i używanie odbywało się, w miarę istnienia technicznych możliwości, „w systemie zamkniętym". Jeżeli i to jest niemożliwe, § 4 ust. 3 wymaga zmniejszenia narażenia „do tak niskiego poziomu, na jaki pozwalają możliwości techniczne". Rozporządzenie obowiązuje od 28 lipca 2024 r. i zastąpiło rozporządzenie z dnia 24 lipca 2012 r. [153]

§ 5 tego rozporządzenia wymienia obowiązki przy używaniu takich czynników. Punkt 3 wymaga, aby pracodawca „projektował tak procesy pracy i środki kontroli technicznej, aby uniknąć powstawania czynników o działaniu rakotwórczym, mutagennym lub substancji reprotoksycznych w miejscu pracy lub ograniczyć ich powstawanie do minimum". Punkt 4 wymaga usuwania ich w miejscu powstawania do miejscowego wyciągu lub do ogólnego systemu wentylacji. Punkt 7 wymaga środków higieny, w szczególności regularnego czyszczenia podłóg, ścian i innych powierzchni. Punkt 11 wymaga bezpiecznego gromadzenia, przechowywania i usuwania odpadów w pojemnikach szczelnie zamkniętych i oznakowanych w sposób czytelny i widoczny. Przedmiotem punktu 3 jest powstawanie czynnika w miejscu pracy. [153]

Rejestr prac, rejestr pracowników i zgłoszenie do 15 stycznia

Art. 222 § 2 Kodeksu pracy nakłada dwa rejestry: rejestr wszystkich rodzajów prac w kontakcie z czynnikami o działaniu rakotwórczym, mutagennym lub reprotoksycznym oraz rejestr pracowników zatrudnionych przy tych pracach [151]. Treść rejestru prac określa § 6 ust. 1 rozporządzenia z 2024 r. Punkt 1 wymaga wykazu procesów technologicznych i prac, w których takie substancje „są stosowane, produkowane lub występują jako zanieczyszczenia bądź produkt uboczny". Zanieczyszczenie i produkt uboczny są zatem nazwane wyraźnie. Punkt 2 wymaga uzasadnienia konieczności ich stosowania, punkt 4 podziału pracowników według narażenia do 0,1 wartości NDS włącznie i powyżej, punkt 5 podania drogi, poziomu i czasu trwania narażenia, punkt 6 wykazu podjętych środków ograniczających. [153]

§ 6 ust. 2 wymaga przekazania informacji o tych czynnikach „właściwemu państwowemu wojewódzkiemu inspektorowi sanitarnemu oraz właściwemu okręgowemu inspektorowi pracy niezwłocznie po rozpoczęciu działalności oraz corocznie, w terminie do dnia 15 stycznia za rok poprzedni", według wzoru stanowiącego załącznik nr 2. Adresatów jest zatem dwóch jednocześnie. Z danych przekazanych przez wojewódzkich inspektorów sanitarnych Instytut Medycyny Pracy im. prof. dr. J. Nofera w Łodzi prowadzi zgodnie z § 6 ust. 3 centralny rejestr danych o narażeniu. [153]

§ 8 ust. 1 pkt 1 wymaga przechowywania obu rejestrów przez 40 lat po ustaniu narażenia na czynniki o działaniu rakotwórczym lub mutagennym; dla substancji wyłącznie reprotoksycznych okres ten wynosi 5 lat. Przy likwidacji zakładu pracy rejestry przechodzą zgodnie z § 8 ust. 2 do właściwego państwowego wojewódzkiego inspektora sanitarnego. § 9 dopuszcza formę papierową i postać elektroniczną. § 12 pkt 3 wymaga bieżącego informowania pracowników lub ich przedstawicieli o narażeniu, a narażenie powstałe „w wyniku podejmowanych prac remontowych, konserwacyjnych" jest tam wymienione osobno, wraz z obowiązkiem podania przyczyn i środków zapobiegawczych. [153]

Które czynniki są objęte, określa § 3. Punkt 1 obejmuje substancje spełniające kryteria klasyfikacji jako rakotwórcze, mutagenne lub działające szkodliwie na rozrodczość kategorii 1A lub 1B zgodnie z rozporządzeniem nr 1272/2008, punkt 2 odpowiednie mieszaniny, punkt 3 czynniki i procesy technologiczne wymienione w załączniku nr 1. Załącznik nr 1 wymienia promieniowanie jonizujące i osiem procesów technologicznych, od produkcji auraminy do narażenia na spaliny emitowane z silników Diesla; żaden z nich nie dotyczy chromu, izolacji ani podzespołów wysokotemperaturowych. Związki chromu(VI) są objęte przez kryterium klasyfikacji, a ich nazwa w rozporządzeniu nie występuje. [153]

Wartość NDS 0,005 mg/m³

Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń ustala rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r.; obowiązujący załącznik nr 1 pochodzi z rozporządzenia zmieniającego z dnia 26 marca 2026 r. Pozycja 582 brzmi: „Związki chromu(VI) – w przeliczeniu na Cr(VI) | 0,005". Jest to jeden wpis zbiorczy dla wszystkich związków chromu(VI), bez podziału na rozpuszczalne i nierozpuszczalne i bez podziału na frakcję respirabilną i wdychalną, jaki zastosowano dla związków niklu w pozycji 583. Nie ustalono wartości NDSCh ani NDSP, nie ma notacji „skóra" i nie ma odrębnego wpisu dla pojedynczych chromianów. [154]

Liczba 0,005 została wprowadzona rozporządzeniem z dnia 9 stycznia 2020 r., a jej stosowanie odroczone: „Do dnia 17 stycznia 2025 r. wartość NDS związków chromu(VI) – w przeliczeniu na Cr(VI) wynosi 0,010 mg/m³, a w odniesieniu do procesów spawania lub cięcia plazmowego lub podobnych procesów roboczych powodujących powstawanie dymu ta wartość NDS wynosi 0,01 mg/m³." Operatywnie 0,005 mg/m³ obowiązuje zatem od 18 stycznia 2025 r. [155] Wartość odpowiada wiążącej wartości unijnej. W okresie przejściowym polska wartość dla spawania i cięcia plazmowego była surowsza od unijnej, która wynosiła tam 0,025 mg/m³. [156]

Dla oceny czynności konserwacyjnej wartość ta ma takie samo ograniczone znaczenie jak w pozostałych porządkach prawnych opisanych w tej analizie. Odnosi się do stężenia w powietrzu na stanowisku pracy w czasie zmiany roboczej. Nie odnosi się do zawartości w pyle, w osadzie ani w zdemontowanym elemencie izolacji, a ujemny wynik pomiaru powietrza bez podania odzysku na tej samej matrycy nie pozwala na wypowiedź o zawartości (rozdział 17). Obowiązki z art. 220 § 1 i art. 222 § 1 Kodeksu pracy oraz z § 2 i § 3 rozporządzenia o czynnikach chemicznych nie są uzależnione od przekroczenia wartości NDS. [151, 152]

Nadzór: dwa organy

Państwowa Inspekcja Pracy jest zgodnie z art. 1 ustawy z dnia 13 kwietnia 2007 r. organem „powołanym do sprawowania nadzoru i kontroli przestrzegania prawa pracy, w szczególności przepisów i zasad bezpieczeństwa i higieny pracy". Art. 11 wymienia jej środki: nakazanie usunięcia stwierdzonych uchybień w ustalonym terminie, nakazanie wstrzymania prac lub działalności przy bezpośrednim zagrożeniu życia lub zdrowia, nakazanie wstrzymania eksploatacji maszyn i urządzeń, zakazanie wykonywania pracy w miejscach o bezpośrednim zagrożeniu oraz, w punkcie 6a, „nakazanie wykonania badań i pomiarów czynników szkodliwych i uciążliwych w środowisku pracy w przypadku naruszenia trybu, metod, rodzaju lub częstotliwości wykonania tych badań i pomiarów". Nakazy z punktów 2 do 4 podlegają natychmiastowemu wykonaniu. [159]

Państwowa Inspekcja Sanitarna odpowiada zgodnie z art. 1 pkt 2 ustawy z dnia 14 marca 1985 r. za nadzór nad warunkami „higieny pracy w zakładach pracy", a zgodnie z art. 4 ust. 1 pkt 5 za kontrolę „warunków zdrowotnych środowiska pracy, a zwłaszcza zapobiegania powstawaniu chorób zawodowych i innych chorób związanych z warunkami pracy". Art. 27 ust. 1 daje jej nakaz usunięcia uchybień w drodze decyzji, a ust. 2 przy bezpośrednim zagrożeniu życia lub zdrowia ludzi nakaz unieruchomienia zakładu pracy lub jego części, w tym pojedynczego stanowiska pracy, maszyny lub innego urządzenia; decyzje w tych sprawach podlegają natychmiastowemu wykonaniu. [160]

Sankcje

Art. 283 § 1 Kodeksu pracy przewiduje za nieprzestrzeganie przepisów lub zasad bezpieczeństwa i higieny pracy przez osobę odpowiedzialną za ten stan albo kierującą pracownikami „karę grzywny od 1000 zł do 30 000 zł". Tej samej karze podlega zgodnie z § 2 pkt 5 lit. a stosowanie „materiałów i procesów technologicznych bez uprzedniego ustalenia stopnia ich szkodliwości dla zdrowia pracowników i bez podjęcia odpowiednich środków profilaktycznych", zgodnie z lit. c stosowanie substancji stwarzających zagrożenie nieposiadających kart charakterystyki, a zgodnie z pkt 7 niewykonanie w wyznaczonym terminie podlegającego wykonaniu nakazu organu Państwowej Inspekcji Pracy. Znamieniem jest zaniechany obowiązek, a nie powstała szkoda na zdrowiu. [151]

Rozdział 30 przedstawia tę samą konstrukcję dla czterech innych porządków prawnych. Wysokości się różnią. Polska górna granica grzywny wynosi 30 000 zł, niemiecka ustawa o chemikaliach przewiduje za naruszenia służące ochronie pracowników do 50 000 euro, a niderlandzka kara administracyjna do 110 000 euro (rozdział 30). Przepisy polskiego Kodeksu karnego nie są przedmiotem tego zestawienia.

Odpady

Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach klasyfikuje odpady zgodnie z art. 4 ust. 1 według źródła ich powstawania, właściwości powodujących, że odpady są odpadami niebezpiecznymi, oraz składników, dla których przekroczenie wartości granicznych stężeń substancji niebezpiecznych może powodować, że odpady są odpadami niebezpiecznymi. Składniki te wymienia załącznik nr 4, a jego punkt 3 brzmi „związki chromu (VI)". Art. 5 zakazuje zmiany klasyfikacji odpadów niebezpiecznych na odpady inne niż niebezpieczne „przez ich rozcieńczanie lub mieszanie ze sobą, lub z innymi odpadami, substancjami lub materiałami". Art. 7 ust. 1 dopuszcza zmianę klasyfikacji tylko wtedy, gdy posiadacz odpadów wykaże, że nie posiadają one właściwości niebezpiecznych; ciężar wykazania leży po stronie posiadacza. [163]

Katalog odpadów z dnia 2 stycznia 2020 r. nie zawiera wpisu nazywającego chrom(VI) w materiałach izolacyjnych lub ogniotrwałych. Przypisanie następuje przez wpisy zwierciadlane. Dla izolacji innej niż azbestowa właściwy jest kod 17 06 03* „Inne materiały izolacyjne zawierające substancje niebezpieczne", a wpisem przeciwnym jest 17 06 04. Dla okładzin piecowych i materiałów ogniotrwałych właściwe są 16 11 03* z procesów metalurgicznych i 16 11 05* z procesów niemetalurgicznych, z wpisami przeciwnymi 16 11 04 i 16 11 06. Dla oddzielonych chromianów jako takich obowiązuje 16 09 02*. Gwiazdka oznacza odpad niebezpieczny. Objaśnienia do katalogu wymieniają chrom(VI) wprost w definicji metalu ciężkiego. Który wpis jest właściwy, rozstrzyga wykazanie zawartości, a nie treść katalogu. [164]

Porównanie z azbestem

Ustawa z dnia 19 czerwca 1997 r. o zakazie stosowania wyrobów zawierających azbest stanowi w art. 1 ust. 1: „Zakazuje się produkcji wyrobów zawierających azbest." Ust. 2 wymienia sześć rodzajów azbestu z numerami CAS. Zakaz wprowadzania do obrotu i stosowania wynika z załącznika XVII do rozporządzenia nr 1907/2006, do którego odsyła ust. 3 i od którego zachowuje dwa nazwane wyjątki. Art. 7b przewiduje za wprowadzanie azbestu na terytorium Rzeczypospolitej Polskiej, za produkcję wyrobów zawierających azbest i za obrót nimi grzywnę, karę ograniczenia wolności albo karę pozbawienia wolności od 3 miesięcy do lat 5. [161]

Rozporządzenie z dnia 2 kwietnia 2004 r. w sprawie sposobów i warunków bezpiecznego użytkowania i usuwania wyrobów zawierających azbest ustanawia odrębny tryb postępowania. § 6 ust. 1 pkt 2 wymaga przeszkolenia zatrudnianych pracowników oraz osób kierujących lub nadzorujących prace przez uprawnioną instytucję. Punkt 3 wymaga opracowania przed rozpoczęciem prac szczegółowego planu prac obejmującego identyfikację azbestu w materiałach przewidzianych do usunięcia, informacje o metodach wykonywania prac, zakres niezbędnych zabezpieczeń pracowników oraz środowiska i ustalenie niezbędnego monitoringu powietrza. § 6 ust. 2 wymaga „zgłoszenia zamiaru przeprowadzenia tych prac właściwemu organowi nadzoru budowlanego, właściwemu okręgowemu inspektorowi pracy oraz właściwemu państwowemu inspektorowi sanitarnemu, w terminie co najmniej 7 dni przed rozpoczęciem prac". § 7 ust. 2 wymaga zastąpienia usuwanych wyrobów wyrobami niezawierającymi azbestu, a ust. 4 potwierdzenia prawidłowości prac wynikiem badania jakości powietrza przeprowadzonego przez akredytowane laboratorium. [162]

Dla chromu(VI) nie istnieje żaden z tych elementów. Istnieje wartość NDS, istnieją ogólne obowiązki dotyczące czynników o działaniu rakotwórczym i ogólne obowiązki dotyczące czynników chemicznych. Nie ma zgłoszenia przed rozpoczęciem prac, nie ma obowiązku szkolenia odniesionego do tej substancji, nie ma obowiązkowego planu prac i nie ma pomiaru potwierdzającego po pracach. Ta sama asymetria występuje w prawie niemieckim i niderlandzkim i jest opisana w rozdziale 25: substancja nazwana wywołuje tryb postępowania, substancja objęta jedynie kryterium klasyfikacji wywołuje obowiązek oceny.

Czego w Polsce nie opublikowano

W przeszukanym zasobie żaden polski przepis nie nazywa powstawania związków chromu(VI) na izolowanych gorących podzespołach ani izolacji termicznej jako źródła. Słowo „chrom" nie występuje w Kodeksie pracy, w rozporządzeniu o czynnikach chemicznych, w rozporządzeniu o czynnikach rakotwórczych wraz z oboma załącznikami, w rozporządzeniu azbestowym ani w ustawach o Państwowej Inspekcji Pracy i o Państwowej Inspekcji Sanitarnej. W obowiązującym załączniku do rozporządzenia o wartościach NDS występuje w dwóch miejscach: w pozycji 120 dla chromu metalicznego oraz chromu(II) i chromu(III) i w pozycji 582 dla związków chromu(VI). [151, 152, 153, 154, 162, 159, 160]

Materiały izolacyjne i ogniotrwałe pojawiają się w tym zasobie w trzech miejscach, i żadne z nich nie tworzy odniesienia do chromu(VI). Pozycja 444 załącznika do rozporządzenia o wartościach NDS obejmuje „Ogniotrwałe włókna ceramiczne" wartością NDSP 0,3 włókna w cm^3, a pozycja 502 sztuczne włókna mineralne z wyjątkiem ogniotrwałych [154]. Pozycja 6 wzoru zgłoszenia w załączniku nr 2 do rozporządzenia o czynnikach rakotwórczych pyta o „poziom narażenia na włókna azbestu, innych naturalnych włókien mineralnych, ogniotrwałych włókien ceramicznych" [153]. § 2 pkt 8 rozporządzenia azbestowego nazywa wełnę mineralną, lecz wyłącznie jako materiał, który w okresie użytkowania przylegał do wyrobów zawierających azbest i był narażony na przenikanie włókien i pyłu azbestu [162]. W każdym z tych trzech miejsc przedmiotem jest włókno, a nie substancja powstająca na nim lub przez nie.

Publikacje Centralnego Instytutu Ochrony Pracy nazywają powstawanie chromu(VI) w zakładzie. Materiał informacyjny „FAKTY: CHROM (VI)" z 2018 r. stwierdza: „Do narażenia w miejscu pracy dochodzi głównie przy spawaniu oraz innych rodzajach prac wysokotemperaturowych, prowadzonych na stali nierdzewnej lub innych metalach zawierających chrom", i wymienia sektor stoczniowy, budowlany oraz naprawy i lakierowania karoserii samochodowych, samochodów ciężarowych, pociągów i samolotów [158]. Dokumentacja wartości dopuszczalnej z 2021 r. stwierdza w streszczeniu o związkach Cr(VI): „Powstają również podczas spawania i cięcia plazmowego", a w rozdziale o narażeniu wymienia produkcję stopów metali zawierających chrom i spawanie stali nierdzewnej. [156]

Czego w tych publikacjach nie ma, to odniesienia do izolacji. Przeszukanie obu dokumentacji wartości dopuszczalnej pod kątem „izolac" i „żaroodporn" nie daje trafień. „Materiały ogniotrwałe" występują w dokumentacji z 2016 r. wyłącznie jako zastosowanie związków chromu(VI), czyli jako wyrób, do którego są one dodawane. „Chromian wapnia" występuje tam jeden raz, jako substancja badana w doświadczeniu inhalacyjnym na myszach. Żadne zdanie w tych trzech publikacjach nie łączy powstawania chromu(VI) z izolacją termiczną, z tlenkami zasadowymi ani z granicą między izolacją a podzespołem ze stali chromowej. [156, 157, 158]

Własnej publikacji Państwowej Inspekcji Pracy o chromie(VI) na stanowisku pracy nie znaleziono. Strona poradnicza tej inspekcji o czynnikach o działaniu rakotwórczym, mutagennym i substancjach reprotoksycznych przedstawia obowiązki pracodawcy ogólnie, bez wymienienia chromu, izolacji i materiałów ogniotrwałych; jedyne zdanie o powstawaniu jest przytoczeniem § 5 pkt 3 rozporządzenia z 2024 r. [165]

Jest to stwierdzenie o przeszukanym zasobie, a nie wypowiedź o braku obowiązku. Obowiązki działają według brzmienia tekstów niezależnie od nazwy substancji. § 1 pkt 1 rozporządzenia o czynnikach chemicznych obejmuje czynniki uwalniane w środowisku pracy niezależnie od tego, czy są wytwarzane celowo. § 6 ust. 1 pkt 1 rozporządzenia o czynnikach rakotwórczych obejmuje substancje występujące jako zanieczyszczenia bądź produkt uboczny. § 5 pkt 3 tego rozporządzenia kieruje się na unikanie ich powstawania. § 3 ust. 4 pkt 1 rozporządzenia o czynnikach chemicznych wymienia remonty i naprawy urządzeń. Brakuje nazwania mechanizmu powstawania i związanego z nim trybu postępowania, a nie podstawy obowiązku. [152, 153]

Wniosek dla przedsiębiorstw w Polsce

Potrzeba działania nie różni się od niemieckiej, droga do niej jest inna. W Niemczech TRGS 561 opisuje przypadek zastosowania w punktach 3.3.4 i 5.9.3 i wiąże z nim reżim ochronny z punktów 4.1 i 4.2 (rozdział 6). W Polsce takiego opisu nie ma. Punktem wyjścia jest art. 220 § 1 Kodeksu pracy w połączeniu z § 2 i § 3 ust. 4 pkt 1 rozporządzenia o czynnikach chemicznych: materiału i procesu nie wolno stosować, dopóki stopień szkodliwości nie został ustalony, a ocena musi obejmować remonty i naprawy urządzeń. Ponieważ klasyfikacja związków chromu(VI) jako rakotwórczych kategorii 1A lub 1B wynika z rozporządzenia nr 1272/2008, obowiązki z art. 222 § 1 i § 2 Kodeksu pracy oraz z rozporządzenia z 2024 r. obowiązują bez potrzeby wymienienia tej substancji w polskim tekście. [151, 152, 153]

Z tego wynika dla zakładu w Polsce sprawdzalny zestaw dokumentów: udokumentowana w formie pisemnej ocena ryzyka zawodowego obejmująca połączenie materiałów gorącego podzespołu ze stali chromowej i izolacji zasadowej, przeprowadzona i uzasadniona ocena możliwości zastąpienia według art. 222 § 1, wpis do rejestru prac z pozycją „zanieczyszczenia bądź produkt uboczny", rejestr pracowników przechowywany 40 lat, zgłoszenie do wojewódzkiego inspektora sanitarnego i do okręgowego inspektora pracy do 15 stycznia oraz klasyfikacja odpadu według wpisu zwierciadlanego z wykazaniem zawartości. Każdy z tych elementów jest wymagalny niezależnie od wyniku pomiaru powietrza. [151, 152, 153, 163, 164]

34. Obowiązki w Niemczech

Rozdział 31 podaje powody, dla których w tej analizie cytowane są przede wszystkim przepisy niemieckie. Ten rozdział zestawia obowiązujące przepisy niemieckie w jednym miejscu i przy każdym stwierdzeniu podaje źródło. Powtarza przy tym punkty, które w innym miejscu występują w szerszym kontekście, aby zakład w Niemczech nie musiał zbierać obowiązków z całej analizy.

Pojęcie substancji niebezpiecznej obejmuje także to, co dopiero powstaje

Niemieckie rozporządzenie o substancjach niebezpiecznych nie wiąże się z zakupem. § 2 ustęp 1 punkt 3 zalicza do substancji niebezpiecznych „substancje, mieszaniny i wyroby, z których przy wytwarzaniu lub stosowaniu powstają lub są uwalniane substancje według punktu 1 lub punktu 2". Punkt 4 obejmuje dodatkowo substancje i mieszaniny, które z powodu swoich właściwości oraz sposobu, w jaki występują lub są stosowane na stanowisku pracy, mogą zagrażać zdrowiu i bezpieczeństwu pracowników. Chromian, który powstaje na granicy faz między izolacją a gorącym elementem, jest tym objęty, choć nikt go nie kupił i nikt nie zamierzał go wytworzyć. [197]

Pojęcie czynności jest równie szerokie. § 2 ustęp 5 zdanie 1 wymienia „każdą pracę z substancjami, mieszaninami lub wyrobami, obejmującą wytwarzanie, mieszanie, używanie i zużywanie, magazynowanie, przechowywanie, obróbkę i przetwarzanie, przelewanie i przepompowywanie, usuwanie, unieszkodliwianie i niszczenie". Demontaż, magazynowanie, ponowny montaż i unieszkodliwienie zanieczyszczonej izolacji są tym samym czynnościami w rozumieniu rozporządzenia. [197]

Ocena ryzyka rozpoczyna się dlatego od ustalenia, a nie od pomiaru. § 6 ustęp 1 zdanie 1 wymaga od pracodawcy ustalenia, „czy pracownicy wykonują czynności z substancjami niebezpiecznymi albo czy przy czynnościach substancje niebezpieczne mogą powstawać lub być uwalniane". § 6 ustęp 5 zdanie 1 i 2 wymienia właściwą tu grupę przypadków wyraźnie: uwzględnić należy czynności, przy których także po wyczerpaniu wszystkich technicznych środków ochronnych istnieje możliwość zagrożenia, a dotyczy to „w szczególności prac w zakresie utrzymania sprawności technicznej, w tym prac konserwacyjnych". Dla substancji bez klasyfikacji dostawcy § 6 ustęp 3 zdanie 1 wymaga własnej klasyfikacji dokonanej przez pracodawcę. [197]

Rozpoznanie przed rozpoczęciem prac i obowiązki podmiotu zlecającego

Od 5 grudnia 2024 roku rozporządzenie zawiera w § 5a odrębny przepis dotyczący podmiotu zlecającego czynności przy obiektach budowlanych lub instalacjach technicznych. Przed rozpoczęciem czynności ma on udostępnić przedsiębiorstwu wykonującemu, pisemnie albo elektronicznie, wszystkie posiadane informacje o historii budowy lub użytkowania dotyczące występujących lub przypuszczalnych substancji niebezpiecznych, a ma przy tym skorzystać, w granicach rozsądnego nakładu, z dostępnych mu dokumentów. Zdanie 3 określa, że substancjami niebezpiecznymi w rozumieniu tego przepisu są te, „które są uwalniane przez czynności i mogą prowadzić do szczególnego zagrożenia zdrowia". [198]

Po stronie przedsiębiorstwa wykonującego stoi § 6 ustęp 2c. Jeżeli rozpoznanie techniczne jest konieczne do ustalenia, czy przy czynnościach przy obiektach budowlanych lub instalacjach technicznych uwalniane są substancje niebezpieczne i czy mogą one stanowić zagrożenie zdrowia, to rozpoznanie takie jest „warunkiem wykonania czynności". Brak badania nie jest tym samym stanem, w którym wolno pracować. [198]

Brzmienie przepisu mówi o „obiektach budowlanych lub instalacjach technicznych". Czy pojazdy, statki i lokomotywy są tym objęte, rozporządzenie nie określa, a wskazówki wykładni do tego nie znalazłem. Dla instalacji stacjonarnych, czyli dla modułów kogeneracyjnych, kotłów, rurociągów i turbin, pytanie to nie powstaje. [198]

Ocenę ryzyka należy udokumentować przed podjęciem czynności i zgodnie z § 6 ustęp 11 zdanie 1 może ją przeprowadzać wyłącznie osoba posiadająca wymagane kompetencje. § 6 ustęp 8 zdanie 2 punkt 5 wymaga w dokumentacji „uzasadnienia, jeżeli przy czynnościach z substancjami niebezpiecznymi rakotwórczymi lub mutagennymi dla komórek rozrodczych kategorii 1A lub 1B pracownicy nie zostali ujęci w rejestrze narażenia według § 10a ustęp 1 zdanie 1". Nieujęcie wymaga zatem uzasadnienia. [197]

Substytucja i kolejność środków

§ 7 ustęp 3 wymaga, aby na podstawie wyniku oceny możliwości substytucji „w pierwszej kolejności przeprowadzić substytucję", a to przez substancje, mieszaniny, wyroby lub procesy, które w danych warunkach zastosowania nie są niebezpieczne albo są mniej niebezpieczne. § 7 ustęp 4 porządkuje dalsze stopnie: ukształtowanie procesów i niskoemisyjne formy stosowania według stanu techniki, następnie zbiorowe środki techniczne u źródła zagrożenia i środki organizacyjne, a dopiero potem środki indywidualne wraz ze środkami ochrony indywidualnej. § 7 ustęp 5 zdanie 2 określa, że stosowanie obciążających środków ochrony indywidualnej nie może być środkiem stałym. [197]

Dla substancji rakotwórczych kategorii 1A lub 1B § 10 ustęp 1 zaostrza tę kolejność. Jeżeli substytucja nie jest technicznie możliwa, pracodawca ma zapewnić wytwarzanie i stosowanie w systemie zamkniętym; jeżeli i to nie jest technicznie możliwe, ma zminimalizować narażenie według stanu techniki. § 10 ustęp 4 wskazuje przypadki, w których należy stosować środki ochrony indywidualnej, w tym czynności w obszarze wysokiego ryzyka oraz istotnie podwyższone narażenie na substancje niebezpieczne bez wartości dopuszczalnej na stanowisku pracy lub stężenia tolerowanego. [197]

Niemiecka TRGS 561 wdraża tę kolejność dla omawianego tu przypadku. Punkt 4.1 ustęp 1 wymaga oceny możliwości substytucji i wymienia wyraźnie sprawdzenie, „czy materiały w postaci proszku mogą być zastąpione mniej pylącymi". Punkt 4.2 ustęp 1 zdanie 1 określa środki służące zapobieganiu i zmniejszaniu powstawania pyłu jako „bezwzględnie konieczne". Punkt 5.9.3 ustęp 5 wiąże uzupełniający reżim ochronny z czynnościami przy komponentach przemysłowych, „przy których obciążenie chromem(VI) występuje albo przy których nie można go wykluczyć". [19]

Wartość 1 µg/m³ i to, czego ona nie daje

Dla związków chromu(VI) w Niemczech nie ma wartości dopuszczalnej na stanowisku pracy. TRGS 910 podaje w tabeli 1 stężenie tolerowane 1 µg/m³ dla frakcji wdychalnej ze współczynnikiem przekroczenia 8 i uwagą „siehe TRGS 561"; stężenia akceptowalnego dla tego wpisu nie ustalono. Stężenie odnosi się do zawartości pierwiastka metalu i jest zdefiniowane jako średnia zmianowa z ośmiu godzin. [101]

TRGS 561 określa w punkcie 3.3.4 ustęp 2 odpowiadające temu ryzyko: przy narażeniu 1 µg/m³ przez cały okres pracy zawodowej powstaje dodatkowe statystyczne ryzyko raka płuca rzędu około 4:1000. Powyżej tej wartości występuje wysokie ryzyko, poniżej ryzyko nieokreślalne liczbowo i niższe. Reguła wymaga zachowania tego stężenia i dążenia do dalszej, możliwie najdalej idącej minimalizacji. [19]

Obowiązki z § 6 i § 7 rozporządzenia o substancjach niebezpiecznych nie są uzależnione od tego, czy ta wartość zostaje przekroczona. Pomiar powietrza nie odpowiada ponadto ani na pytanie o kontakt ze skórą, ani na pytanie o zanieczyszczenie powierzchni; dla zagrożenia przez kontakt ze skórą obowiązuje niemiecka TRGS 401. [197, 99]

Rejestr narażenia

Od zmiany z 2 grudnia 2024 roku rejestr narażenia znajduje się w odrębnym przepisie. § 10a ustęp 1 zdanie 1 wymaga rejestru pracowników, którzy wykonują czynności z substancjami niebezpiecznymi rakotwórczymi, mutagennymi dla komórek rozrodczych lub działającymi szkodliwie na rozrodczość kategorii 1A lub 1B, „przy których ocena ryzyka wykazuje zagrożenie ich zdrowia", z podaniem czynności oraz poziomu i czasu trwania narażenia. Zgodnie z ustępem 2 przy substancjach rakotwórczych lub mutagennych dla komórek rozrodczych należy go przechowywać 40 lat po ustaniu narażenia; przy zakończeniu stosunku pracy pracownik otrzymuje wyciąg. Zgodnie z ustępem 3 pracodawca może wypełnić te obowiązki, przekazując dane właściwej instytucji ubezpieczenia wypadkowego lub jej związkowi. [199]

Centralna Baza Danych o Narażeniu Niemieckiego Ustawowego Ubezpieczenia Wypadkowego jest utworzoną do tego drogą. Jest tam opisana jako oferta bezpłatna, za pomocą której pracodawcy mogą wypełnić swój obowiązek z rozporządzenia o substancjach niebezpiecznych; przy korzystaniu z niej obowiązek wydania wyciągu i obowiązek archiwizacji przechodzą na Niemieckie Ustawowe Ubezpieczenie Wypadkowe, a dane są przechowywane co najmniej 40 lat po ustaniu narażenia. [201]

Wersja niemieckiej TRGS 410 z 25 września 2026 roku wprowadziła dla chromu(VI) własne kryterium ujęcia. Zgodnie z punktem 4 ustęp 1 numer 10 pracowników należy ująć, jeżeli „przy czynnościach ze związkami chromu(VI) stężenie 1 µg/m³ jako średnia zmianowa zostaje przekroczone". Dalsze kryteria tego samego ustępu działają niezależnie od tego, w tym numer 5, gdy jako środek ochronny musi być stosowana ochrona dróg oddechowych, oraz numer 7, gdy nie ma wystarczającej informacji o poziomie możliwego narażenia. [200]

Punkt 4 ustęp 4 tej samej reguły obejmuje omawiane tu czynności bezpośrednio. Pracowników należy ująć także wtedy, gdy prace naprawcze i remontowe, prace konserwacyjne, prace czyszczące, pobieranie próbek przy systemach niezamkniętych, prace rozbiórkowe lub czynności w obszarach zanieczyszczonych wykonywane są powtarzalnie i gdy zagrożenia nie da się wykluczyć na podstawie oceny ryzyka. Ustęp 3 wymienia zagrożenie dermalne jako odrębną podstawę ujęcia. Co do poziomu narażenia punkt 5 ustęp 1 określa, że skutki stosowania środków ochrony indywidualnej pozostają nieuwzględnione. [200]

Obowiązek dotyczy także firm zewnętrznych. Punkt 3 ustęp 7 stwierdza, że ocena ryzyka i prowadzenie rejestru obowiązują również je, że mają one uzyskać od zleceniodawcy niezbędne informacje i że zleceniodawca ma te informacje udostępnić. Dla pracowników tymczasowych zgodnie z ustępem 8 dokumentuje pracodawca użytkownik w okresie skierowania, a agencja pracy tymczasowej przejmuje następnie te dane do własnego rejestru. [200]

Profilaktyczna opieka medycyny pracy i choroba zawodowa

Załącznik część 1 ustęp 1 punkt 1 niemieckiego rozporządzenia o profilaktycznej opiece medycyny pracy wymienia „Chrom-VI-Verbindungen" na liście substancji. Opiekę obowiązkową należy zapewnić między innymi wtedy, gdy powtarzalnego narażenia nie da się wykluczyć, a substancja niebezpieczna jest rakotwórcza kategorii 1A lub 1B. Zgodnie z § 4 ustęp 2 pracodawca może dopuścić do wykonywania czynności tylko wtedy, gdy pracownik wziął udział w opiece obowiązkowej. Niezależnie od tego zgodnie z częścią 1 ustęp 1 punkt 2 litera i opieka obowiązkowa obowiązuje przy czynnościach z wełnami wysokotemperaturowymi, o ile przy nich mogą być uwalniane pyły włókien zaklasyfikowanych jako rakotwórcze. [202]

Załącznik nr 1 niemieckiego rozporządzenia o chorobach zawodowych wymienia pod numerem 1103 „choroby wywołane chromem lub jego związkami". Numer listy jest sformułowany otwarcie i nie jest ograniczony do określonego związku ani do określonej czynności. [203]

Nadzór i sankcje

Nadzór jest zadaniem państwa. § 21 ustęp 1 niemieckiej ustawy o ochronie pracy przypisuje go właściwym organom krajów związkowych; od roku kalendarzowego 2026 zgodnie z § 21 ustęp 1a należy corocznie skontrolować co najmniej 5 procent zakładów istniejących w danym kraju związkowym, a od tego minimalnego wskaźnika kontroli nie można odstąpić w prawie krajów związkowych. § 22 ustęp 2 daje uprawnienie do badania metod pracy i wykonywania pomiarów, § 22 ustęp 3 uprawnienie do wydawania nakazów oraz, w razie ich niewykonania, do zakazania objętej nimi pracy. [204]

Rozporządzenie o substancjach niebezpiecznych uzupełnia te uprawnienia. Zgodnie z § 19 ustęp 3 punkt 3 właściwy organ może nakazać, aby pracodawca spowodował wstrzymanie pracy, jeżeli nie podejmie nakazanych niezbędnych środków niezwłocznie albo w wyznaczonym terminie. Zgodnie z § 19 ustęp 4 należy na żądanie przedstawić mu dowód, że ocena ryzyka została sporządzona przez osobę posiadającą wymagane kompetencje. [199]

Obok tego nadzór sprawują instytucje ubezpieczenia wypadkowego. § 17 ustęp 1 Księgi Siódmej Kodeksu Socjalnego przypisuje im nadzór nad środkami zapobiegawczymi i doradztwo dla przedsiębiorstw. § 19 ustęp 1 daje osobom nadzorującym uprawnienie do wydawania nakazów w pojedynczym przypadku, a przy niebezpieczeństwie zwłoki nakazów natychmiast wykonalnych, § 19 ustęp 2 punkt 5 uprawnienie do ustalenia występowania i stężenia substancji niebezpiecznych albo zlecenia takiego ustalenia na koszt przedsiębiorcy, a punkt 6 uprawnienie do pobierania próbek. Uprawnienia do wstrzymania działalności przepis ten nie zawiera; wstrzymanie działalności przypisane jest organom państwowym. [205, 204]

Znamiona wykroczeń zagrożonych grzywną znajdują się w § 22 ustęp 1 rozporządzenia o substancjach niebezpiecznych. Objęte są między innymi ocena ryzyka nieudokumentowana, udokumentowana nieprawidłowo lub nieterminowo, nieprowadzony lub nieprawidłowo prowadzony spis substancji niebezpiecznych, podjęcie czynności wbrew § 7 ustęp 1, stałe stosowanie obciążających środków ochrony indywidualnej oraz rejestr narażenia nieprowadzony, prowadzony nieprawidłowo lub niekompletnie i nieprzechowywany przez przewidziany okres. [103]

Wysokość wynika z niemieckiej ustawy o chemikaliach. Dla właściwego tu odesłania obowiązuje zgodnie z § 26 ustęp 3 granica do pięćdziesięciu tysięcy euro. Kto takim działaniem umyślnie naraża życie lub zdrowie innej osoby, podlega zgodnie z § 27 ustęp 2 karze pozbawienia wolności do pięciu lat albo grzywnie; przy nieumyślności granica wynosi zgodnie z § 27 ustęp 4 punkt 2 do dwóch lat. Zgodnie z ustawą o ochronie pracy granica grzywny za naruszenia wykonalnych nakazów sięga do trzydziestu tysięcy euro, a § 26 penalizuje uporczywe powtarzanie oraz umyślne narażenie życia lub zdrowia pracownika. [206, 204]

Odpady

Niemieckie rozporządzenie o katalogu odpadów nie zna kodu odpadu, który nazywałby materiały izolacyjne obciążone chromianami. Przypisanie przebiega przez pary wpisu istotnego i nieistotnego z punktu widzenia zagrożenia. Dla materiału izolacyjnego innego niż azbest w rozważanie wchodzi 17 06 03* „inny materiał izolacyjny, który składa się z substancji niebezpiecznych lub takie substancje zawiera", z 17 06 04 jako wpisem przeciwnym. Dla okładzin i materiałów ogniotrwałych obowiązują 16 11 03* z procesów metalurgicznych i 16 11 05* z procesów niemetalurgicznych, z 16 11 04 i 16 11 06 jako wpisami przeciwnymi. Dla oddzielonych chromianów obowiązuje 16 09 02* „chromiany, np. chromian potasu, dichromian potasu lub sodu". Gwiazdka oznacza zgodnie z § 3 ustęp 1 odpad niebezpieczny w rozumieniu § 48 ustawy o gospodarce obiegowej. [207]

Który wpis z pary obowiązuje, rozstrzyga zawartość. Wprowadzenie do załącznika określa w punkcie 2.2.1, że odpad klasyfikuje się jako niebezpieczny, jeżeli zawiera istotne substancje niebezpieczne, z powodu których wykazuje jedną lub więcej właściwości wymienionych w załączniku III dyrektywy 2008/98/WE. Dla właściwej tu właściwości HP 7 rakotwórcze graniczne stężenie dla substancji zaklasyfikowanej jako rakotwórcza kategorii 1A lub 1B z H350 wynosi 0,1 procent. [207, 69]

§ 9a ustęp 1 ustawy o gospodarce obiegowej zakazuje „mieszania, w tym rozcieńczania, odpadów niebezpiecznych z innymi kategoriami odpadów niebezpiecznych lub z innymi odpadami, substancjami lub materiałami". Ustęp 3 zobowiązuje wytwórców i posiadaczy do niezwłocznego rozdzielenia niedopuszczalnie zmieszanych odpadów, o ile jest to konieczne dla prawidłowego i nieszkodliwego odzysku. § 326 ustęp 1 punkt 2 kodeksu karnego penalizuje nieuprawnione postępowanie z odpadami, które są rakotwórcze dla człowieka. [208, 107]

Odstęp do reżimu azbestowego

Dla azbestu w Niemczech istnieje odrębny tryb postępowania. Niemiecka TRGS 519 wymaga w punkcie 2.7 potwierdzenia kwalifikacji przez pomyślne ukończenie kursu uznanego przez organ i zakończonego egzaminem; potwierdzenie obowiązuje sześć lat. Rozporządzenie o substancjach niebezpiecznych wymaga w § 11a ustęp 3 dopuszczenia przez organ dla czynności w obszarze wysokiego ryzyka, od 20 grudnia 2025 roku w § 11a ustęp 4a zezwolenia na prace rozbiórkowe w obszarze niskiego i średniego ryzyka, a w § 11a ustęp 4 zgłoszenia najpóźniej tydzień przed rozpoczęciem czynności. Punkt 14.5 TRGS 519 dopuszcza uchylenie środków ochronnych dopiero wtedy, gdy kontrola wzrokowa nie wykazuje widocznego zanieczyszczenia resztkowego, a pomiar daje stężenie włókien poniżej 500 włókien na metr sześcienny. [97, 199]

Dla chromu(VI) na izolowanych gorących elementach nie istnieje żaden z tych punktów. Nie ma obowiązku posiadania kwalifikacji, nie ma dopuszczenia, nie ma zezwolenia, nie ma zgłoszenia przed rozpoczęciem i nie ma pomiaru potwierdzającego. Jedynym przypadkiem zajęcia się sprawą przez organ jest zawiadomienie zgodnie z § 10a ustęp 5 rozporządzenia o substancjach niebezpiecznych, a następuje ono w terminie dwóch miesięcy po podjęciu czynności i tylko wtedy, gdy wartość dopuszczalna na stanowisku pracy nie jest zachowana albo gdy praca odbywa się w obszarze wysokiego ryzyka. Tę samą asymetrię opisuje rozdział 25 dla pozostałych rozpatrywanych porządków prawnych. [199]

Co nazywają przepisy niemieckie

Niemcy są spośród rozpatrywanych tu porządków prawnych jedynym, w którym ten przypadek zastosowania ma w przepisach podustawowych własny punkt. TRGS 561 opisuje w punkcie 5.9.3, że na termicznie obciążonych komponentach przemysłowych ze stali stopowej z chromem mogą powstawać związki chromu(VI), że mogą się one odkładać w materiałach izolacyjnych lub pastach montażowych i że przy pracach demontażowych i utrzymaniowych może nastąpić narażenie. Jako czynniki wpływające wymienia temperaturę stali, udział chromu w stopie, czas reakcji, obecność tlenków metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych z materiałów izolacyjnych lub past montażowych oraz tlen i wilgotność powietrza w pobliżu powierzchni. Co do mechanizmu stwierdza, że nie jest on obecnie jeszcze wyjaśniony. [19]

Trzy branżowe instytucje ubezpieczenia wypadkowego opisują ten sam stan rzeczy na swoich stronach branżowych. BG ETEM podaje zakres temperatur od około 350 do 800 °C i kontakt stali stopowych z chromem z materiałami izolacyjnymi lub pastami montażowymi zawierającymi metale alkaliczne i metale ziem alkalicznych. BG Verkehr podaje żółtawe osady na stali nierdzewnej przy zdejmowaniu materiałów izolacyjnych i stwierdza, że zagadnienie to jest dla maszynowni statków i silników samochodowych przedmiotem własnych badań. BG BAU rozróżnia według występowania materiałów izolacji cieplnej zawierających metale alkaliczne i metale ziem alkalicznych i wskazuje na wiodącą rolę BG ETEM. [2, 209, 210]

Samo rozporządzenie o substancjach niebezpiecznych tego przypadku nie nazywa. Obejmuje go przez pojęcie substancji niebezpiecznej, pojęcie czynności i obowiązek ustalenia z § 6 ustęp 1. TRGS 910 go nie nazywa i odsyła tylko w kolumnie uwag do TRGS 561. Rozporządzenie o katalogu odpadów nie zna własnego kodu. Rozporządzenie o profilaktycznej opiece medycyny pracy wymienia związki chromu(VI) i wełny wysokotemperaturowe oddzielnie, nie łącząc ich. [197, 101, 207, 202]

Co z tego wynika dla zakładu w Niemczech

Z wymienionych przepisów wynika sprawdzalny zestaw dokumentów. Należą do niego udokumentowana i sporządzona przez osobę posiadającą wymagane kompetencje ocena ryzyka dla połączenia materiałów gorącego elementu ze stali stopowej z chromem i zasadowego materiału izolacyjnego oraz przeprowadzona i uzasadniona ocena możliwości substytucji według § 7 ustęp 3. Należą do niego informacja podmiotu zlecającego według § 5a i rozpoznanie techniczne według § 6 ustęp 2c. Należą do niego instrukcja stanowiskowa i roczne szkolenie według § 14. Należą do niego wpis do rejestru narażenia albo jego uzasadnienie według § 10a w związku z TRGS 410, zapewnienie obowiązkowej opieki profilaktycznej oraz klasyfikacja odpadu według zawartości. [197, 198, 199, 200, 202, 207]

Żaden z tych punktów nie wymaga pomiaru i żaden nie odpada wskutek ujemnego wyniku pomiaru. Obowiązek powstaje z możliwością powstania, a wykluczenie tej możliwości jest tym, co trzeba by wykazać.

35. Obowiązki w Unii Europejskiej

Krajowe przepisy państw członkowskich wdrażają prawo Unii. Ten rozdział zestawia to, czego wymaga samo prawo Unii, i oddziela przy tym prawo ochrony pracy od prawa o substancjach i od prawa odpadowego. Wykonanie należy do państw członkowskich; obowiązki powstają dla zakładu z odpowiedniego prawa krajowego.

Zakres zastosowania dyrektywy 2004/37/WE

Dyrektywa obowiązuje zgodnie z artykułem 3 ustęp 1 „w stosunku do czynności, przy których pracownicy w wyniku swojej pracy są lub mogą być narażeni na czynniki rakotwórcze, mutageny lub substancje reprotoksyczne". Wiąże się tym samym z narażeniem przy czynności. Artykuł 2 litera a podpunkt i definiuje czynnik rakotwórczy przez kryteria klasyfikacji załącznika I rozporządzenia (WE) nr 1272/2008 i nie zawiera ograniczenia do substancji kupionych, wprowadzonych do obrotu lub świadomie stosowanych. Chromian wapnia i chromian sodu są w załączniku VI część 3 tego rozporządzenia zaklasyfikowane w sposób zharmonizowany jako rakotwórcze kategorii 1B. [211, 63]

Obok tego artykuł 2 litera a podpunkt ii obejmuje substancje i mieszaniny, które są „uwalniane w procesie wymienionym w tym załączniku". Załącznik I zawiera do tego wpisy odniesione do procesów, w tym prace z narażeniem na respirabilną krystaliczną krzemionkę i na emisje z silników Diesla. Prawodawca Unii nazwał cel tego załącznika w motywie 17 dyrektywy (UE) 2017/2398: dla respirabilnej krystalicznej krzemionki powstającej w procesie pracy nie istnieje klasyfikacja według rozporządzenia (WE) nr 1272/2008, dlatego jej ujęcie w załączniku I uznano za wskazane. Dla substancji powstałej w procesie, która nosi klasyfikację zharmonizowaną, obowiązuje tym samym już podpunkt i. [211, 86]

Artykuł 3 ustęp 2 wymaga dla każdej czynności, przy której może wystąpić narażenie, ustalenia rodzaju, zakresu i czasu trwania narażenia oraz powtórzenia oceny przy każdej zmianie warunków. Artykuł 3 ustęp 3 określa, że przy ocenie ryzyka „należy uwzględnić wszystkie inne drogi narażenia, np. wchłanianie do skóry lub przez skórę". [18]

Zastąpienie, system zamknięty, minimalizacja

Artykuł 4 ustęp 1 wymaga od pracodawcy zmniejszenia stosowania, „w szczególności przez zastąpienie, w zakresie technicznie możliwym, substancjami, mieszaninami lub procesami, które przy ich stosowaniu nie są niebezpieczne lub są mniej niebezpieczne". Artykuł 5 ustęp 2 wymaga, aby w przypadku, gdy substytucja nie jest technicznie możliwa, wytwarzanie i stosowanie odbywało się w systemie zamkniętym. Artykuł 5 ustęp 3 wymaga, aby w przypadku, gdy i to nie jest technicznie możliwe, aby narażenie „zostało zmniejszone do tak niskiego poziomu, na jaki pozwalają możliwości techniczne". [211]

Artykuł 5 ustęp 5 wymienia poszczególne środki. Litera c wymaga ukształtowania procesów pracy i środków technicznych w celu uniknięcia uwalniania na stanowisku pracy albo utrzymania go na możliwie najniższym poziomie. Litera l wymaga zapewnienia bezpiecznego magazynowania, przenoszenia i transportu, między innymi przez hermetycznie zamykane i wyraźnie oznakowane pojemniki. Litera m wymaga tego samego dla zbierania, magazynowania i usuwania odpadów. Dla demontażu, magazynowania przejściowego i unieszkodliwienia zanieczyszczonej izolacji wszystkie trzy kroki są tym samym uregulowane bezpośrednio. [211]

Ogólna kolejność znajduje się w dyrektywie ramowej 89/391/EWG. Artykuł 6 ustęp 2 wymienia jako zasady między innymi unikanie ryzyka, zwalczanie zagrożeń u źródła, uwzględnianie stanu techniki oraz pierwszeństwo ochrony zbiorowej przed ochroną indywidualną. Artykuł 9 ustęp 1 litera a wymaga posiadania oceny zagrożeń występujących na stanowisku pracy; ukształtowanie dokumentacji ustęp 2 pozostawia państwom członkowskim. [212]

Wiążąca wartość graniczna

Załącznik III część A dyrektywy 2004/37/WE podaje wpis „związki chromu(VI), które są rakotwórcze w rozumieniu artykułu 2 litera a podpunkt i (jako chrom)" z wartością graniczną 0,005 mg/m³ jako średnią ważoną w czasie w okresie ośmiu godzin. Wartości krótkoterminowej nie ustalono, a kolumna z uwagą jest pusta. Kolumna przejściowa podaje 0,010 mg/m³ do 17 stycznia 2025 roku i 0,025 mg/m³ do tej samej daty dla prac spawalniczych i cięcia plazmowego oraz podobnych procesów powodujących powstawanie dymu. [211, 86]

Artykuł 5 ustęp 4 określa, że narażenie nie może przekraczać wartości granicznych załącznika III. Obowiązki z artykułów 3, 4 oraz 5 ustępy od 1 do 3 nie są uzależnione od tego, czy ta wartość zostaje osiągnięta; wiążą się z wynikiem oceny. Niemcy stosują dla chromu(VI) niższą wartość 1 µg/m³, Niderlandy z 0,001 mg/m³ tę samą niższą wartość, obie liczone jako chrom. [211, 101]

Rejestr, nadzór nad zdrowiem i czterdzieści lat

Rejestr narażonych pracowników znajduje się w artykule 12 litera c. Pracodawca prowadzi według niego aktualizowaną listę pracowników zatrudnionych przy czynnościach, dla których ocena wskazuje ryzyko, „z podaniem narażenia, na jakie mogli być narażeni", o ile informacja ta jest dostępna. Artykuł 15 ustęp 1 wymaga dla czynników rakotwórczych i mutagenów przechowywania tej listy i dokumentacji medycznej przez co najmniej 40 lat po ustaniu narażenia. [211]

Artykuł 15 ustęp 2 reguluje przypadek zaprzestania działalności: jeżeli przedsiębiorstwo zaprzestaje działalności, dokumenty te należy udostępnić właściwemu organowi. Artykuł 14 ustęp 8 wymaga zgłaszania właściwemu organowi wszystkich przypadków nowotworów, które według prawa krajowego uznano za następstwo narażenia w pracy. Artykuł 10 ustęp 2 określa, że koszty środków higieny i ochrony nie mogą obciążać pracowników. [211]

Prawo o substancjach: klasyfikacja, zezwolenie, ograniczenie

Klasyfikacja zharmonizowana znajduje się w załączniku VI część 3 rozporządzenia (WE) nr 1272/2008. Chromian wapnia nosi numer indeksowy 024-008-00-9 i jest zaklasyfikowany jako rakotwórczy kategorii 1B z H350. Chromian sodu nosi numer indeksowy 024-018-00-3 i jest zaklasyfikowany jako rakotwórczy, mutagenny dla komórek rozrodczych i działający szkodliwie na rozrodczość, w każdym przypadku kategorii 1B. Wpis zbiorczy 024-017-00-8 obejmuje „związki chromu(VI), z wyjątkiem chromianu baru oraz związków wymienionych w tym załączniku odrębnie" z H350i. [63]

Obowiązek uzyskania zezwolenia według tytułu VII rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 dotyczy substancji ujętych w załączniku XIV. Są tam między innymi tritlenek chromu jako pozycja 16, dichromian sodu jako pozycja 18, chromian potasu jako pozycja 21 i chromian sodu jako pozycja 22, w każdym przypadku z datą ostateczną w roku 2017. Chromianu wapnia w załączniku XIV nie ma. Artykuł 56 ustęp 1 zakazuje producentom, importerom i dalszym użytkownikom wprowadzania do obrotu substancji z załącznika XIV w celu zastosowania albo stosowania jej samemu, o ile nie ma zezwolenia ani wyjątku. [213, 66]

Pojęcie zastosowania jest w artykule 3 punkt 24 ujęte szeroko i obejmuje między innymi przechowywanie, przetrzymywanie i obróbkę. Artykuł 2 ustęp 2 wyłącza odpady z pojęcia substancji w rozumieniu tego rozporządzenia. Czy powstanie chromianu na elemencie i jego dalsze używanie jest zastosowaniem w rozumieniu tego rozporządzenia, nie jest omówione w przeanalizowanych tekstach prawnych i dokumentach urzędowych; źródła do tego nie znalazłem. [60, 66]

Europejska Agencja Chemikaliów opublikowała 29 kwietnia 2025 roku propozycję ograniczenia dla substancji chromu(VI). Przewiduje ona zakaz, od którego ma zostać wyłączonych sześć kategorii zastosowań, o ile zachowują one ustalone granice narażenia pracowników i emisji do środowiska; kategoriami tymi są formulacja mieszanin, galwanizacja na podłożach z tworzyw sztucznych i na podłożach metalowych, stosowanie podkładów i innych zawiesin, inna obróbka powierzchniowa oraz dodatki funkcjonalne lub środki pomocnicze w procesie. Agencja opisuje propozycję jako możliwe zastąpienie dotychczasowego obowiązku uzyskania zezwolenia i podaje sześciomiesięczną konsultację od 18 czerwca 2025 roku. Stanu postępowania w październiku 2026 roku nie mogłem wykazać. [214, 59]

Propozycja jest ukształtowana dla substancji chromu(VI) wprowadzonych do obrotu i świadomie stosowanych oraz dla wymienionych kategorii zastosowań. Materiały izolacyjne, izolacje i chromiany powstałe in situ nie występują w komunikacie prasowym ani we wpisie w rejestrze. [214]

Prawo odpadowe Unii

Artykuł 7 ustęp 1 dyrektywy 2008/98/WE określa, że wykaz odpadów jest wiążący w zakresie ustalenia odpadów, które należy zaklasyfikować jako niebezpieczne. Ustęp 2 pozwala państwom członkowskim zaklasyfikować odpad jako niebezpieczny także wtedy, gdy nie jest on jako taki wskazany w wykazie, o ile wykazuje jedną z właściwości załącznika III. Ustęp 4 zakazuje osiągania przeklasyfikowania na odpad inny niż niebezpieczny „przez rozcieńczenie lub zmieszanie odpadów". Artykuł 18 ustęp 1 zakazuje mieszania odpadów niebezpiecznych i określa, że mieszanie obejmuje rozcieńczanie substancji niebezpiecznych. [215]

Wykaz znajduje się w załączniku do decyzji 2000/532/WE. Właściwe są 17 06 03* dla innego materiału izolacyjnego, który składa się z substancji niebezpiecznych lub takie substancje zawiera, 16 11 03* i 16 11 05* dla zużytych okładzin i materiałów ogniotrwałych z procesów metalurgicznych i z procesów niemetalurgicznych oraz 16 09 02* dla chromianów. Komunikat Komisji 2018/C 124/01 objaśnia pojęcie wpisów zwierciadlanych i wymienia w swoim załączniku normę EN 15192 dotyczącą oznaczania chromu sześciowartościowego w materiałach stałych. [216, 217]

Odstęp do dyrektywy azbestowej

Dyrektywa 2009/148/WE reguluje dla azbestu obowiązki, których dyrektywa 2004/37/WE dla czynników rakotwórczych w ogólności nie zawiera. Artykuł 11 wymaga przed rozpoczęciem prac rozbiórkowych, utrzymaniowych lub renowacyjnych wszystkich niezbędnych działań w celu ustalenia materiałów przypuszczalnie zawierających azbest, a to przez uzyskanie informacji od właściciela i z odpowiednich rejestrów. Artykuł 4 wymaga zgłoszenia właściwemu organowi przed rozpoczęciem prac, z podaniem między innymi liczby uczestniczących pracowników i dokumentów potwierdzających ich szkolenie. Artykuł 13 wymaga planu prac przed rozpoczęciem, a po zakończeniu sprawdzenia, że zagrożenie już nie występuje. Artykuł 14 wraz z załącznikiem Ia ustala wymagania minimalne co do treści, czasu trwania i częstotliwości szkolenia, a artykuł 15 zezwolenie dla przedsiębiorstwa. [218]

Dyrektywa 2004/37/WE nie zna zgłoszenia przed rozpoczęciem. Jej artykuł 6 wymaga informacji dla organu tylko „na żądanie". Rejestr i czterdziestoletni okres są w obu dyrektywach uregulowane jednakowo. Różnica leży przy uprzednim ustaleniu, zgłoszeniu, planie prac, wymaganiach minimalnych co do szkolenia i zezwoleniu dla przedsiębiorstwa. [211, 218]

Czego Unia nie nazywa

W przeanalizowanych aktach prawnych i dokumentach urzędowych Unii powstawanie chromianów na izolowanych gorących elementach ze stali stopowej z chromem nie jest nazwane. Przeanalizowano wersje skonsolidowane dyrektyw 2004/37/WE, 89/391/EWG, 2009/148/WE i 2008/98/WE, decyzji 2000/532/WE oraz rozporządzeń (WE) nr 1907/2006 i nr 1272/2008, do tego komunikat 2018/C 124/01 oraz dostępne publikacje Europejskiej Agencji Bezpieczeństwa i Zdrowia w Pracy. Żaden z ośmiu wpisów odniesionych do procesów w załączniku I dyrektywy 2004/37/WE nie dotyczy izolacji ani gorących elementów. [211, 215, 217]

Najbliższy tematycznie dokument Komisji omawia chrom(VI) powstający w procesie wyłącznie przy spawaniu, przy cięciu termicznym i przy podobnych procesach powodujących powstawanie dymu. Materiały izolacji cieplnej, tlenek wapnia i powstawanie na gorących powierzchniach ze stali nierdzewnej poza tymi procesami nie występują tam. Jest to stwierdzenie o przeanalizowanym zasobie, a nie wypowiedź o obowiązkach; te wynikają z brzmienia artykułów 2, 3, 4 i 5. [219, 211]

Co z tego wynika

Dla zakładu w państwie członkowskim obowiązek powstaje z krajowego prawa wdrażającego. Miara oceny prawa Unii jest przy tym w trzech miejscach surowsza niż pytanie o pomiar. Ocena według artykułu 3 ustęp 2 jest odniesiona do czynności i należy ją powtarzać przy każdej zmianie warunków. Wchłanianie przez skórę należy zgodnie z artykułem 3 ustęp 3 wyraźnie uwzględnić. Zmniejszenie według artykułu 5 ustęp 3 nie jest powiązane z żadnym progiem; obowiązuje, gdy tylko system zamknięty nie jest technicznie możliwy. Państwo członkowskie może przewidzieć surowsze przepisy; dyrektywa ustala wymagania minimalne. [211]

36. Obowiązki w Niderlandach

Niderlandy są państwem członkowskim Unii Europejskiej i wdrożyły dyrektywę 2004/37/WE w Arbeidsomstandighedenbesluit. Omawiany tu przypadek zastosowania również tam nie jest jako taki nazwany. Ten rozdział zestawia obowiązujące przepisy niderlandzkie i przy każdym stwierdzeniu podaje źródło.

Pojęcie substancji jest neutralne wobec pochodzenia

Artykuł 1.1 ustęp 5 litera b niderlandzkiego rozporządzenia o warunkach pracy definiuje substancje niebezpieczne jako „stoffen of mengsels waaraan werknemers bij de arbeid worden of kunnen worden blootgesteld die vanwege de eigenschappen van of de omstandigheden waaronder die stoffen of mengsels voorkomen gevaar voor de veiligheid of gezondheid kunnen opleveren". Definicja wiąże się z narażeniem przy pracy i z okolicznościami występowania. Zakup, wprowadzenie do obrotu i zamierzone zastosowanie nie występują w niej. [221]

Artykuł 4.2 ustęp 1 wymaga oceny rodzaju, zakresu i czasu trwania narażenia, i to wyraźnie „ongeacht of met deze stoffen daadwerkelijk arbeid wordt of zal worden verricht", czyli niezależnie od tego, czy z tymi substancjami faktycznie się pracuje. Ocena ta jest częścią pisemnej inwentaryzacji i oceny ryzyka według artykułu 5 ustęp 1 Arbeidsomstandighedenwet. Zgodnie z artykułem 4.2 ustęp 8 należy ją w każdym razie zweryfikować, gdy podejmowane są nowe prace, przy których występują substancje niebezpieczne. [121, 220]

Artykuł 4.1c ustęp 1 litera c wymaga zapobiegania narażeniu albo jego minimalizowania przez „gebruik te maken van adequate voorzieningen bij het uitvoeren van reparatie- of onderhoudswerkzaamheden". Litera j wymaga odpowiednich metod pracy wraz z uregulowaniami dotyczącymi bezpiecznego postępowania, magazynowania i transportu substancji niebezpiecznych oraz odpadów zawierających takie substancje. Ustęp 2 wiąże te środki ze stanem nauki i techniki. Litera c jest w części 1 rozdziału 4 jedynym miejscem, w którym wymienione są prace naprawcze i konserwacyjne. [221]

Dodatkowe obowiązki dla substancji rakotwórczych

Część 2 rozdziału 4 obowiązuje zgodnie z artykułem 4.12 dodatkowo, gdy tylko pracownicy są lub mogą być narażeni na substancje rakotwórcze, mutagenne lub działające szkodliwie na rozrodczość „of aan stoffen die vrijkomen bij kankerverwekkende of mutagene processen". Definicja w artykule 4.11 litera b wiąże się w podpunkcie 1 z kryteriami klasyfikacji rozporządzenia (WE) nr 1272/2008. Związki chromu(VI) są tym objęte. [221, 63]

Artykuł 4.13 wymaga, aby poza oceną według artykułu 4.2 ująć w inwentaryzacji ryzyka w formie pisemnej siedem informacji. Pierwszą jest „de reden waarom het gebruik van een kankerverwekkende, mutagene of reprotoxische stof of het toepassen van een kankerverwekkend of mutageen proces voor het verrichten van de arbeid strikt noodzakelijk is en vervanging technisch niet uitvoerbaar is". Następują ilość roczna lub częstotliwość stosowania, rodzaj pracy, liczba narażonych pracowników, środki zapobiegawcze, stosowane środki ochrony oraz przypadki, w których dokonano zastąpienia. Uzasadnienie niemożliwości substytucji jest tym samym częścią dokumentacji. [221]

Artykuł 4.17 wymaga środków technicznych i organizacyjnych, które możliwie najpełniej zapobiegają narażeniu u źródła, przede wszystkim przez zastąpienie, o ile jest to technicznie wykonalne. Artykuł 4.18 ustęp 1 wymaga, aby w przypadku, gdy nie jest to wykonalne, wytwarzanie i stosowanie odbywało się w systemie zamkniętym; ustęp 2 wymienia środki zbiorowe i odciąg miejscowy, ustęp 3 środki ochrony indywidualnej dopiero potem, a ustęp 4 ograniczenie czasu ich noszenia do ściśle niezbędnego. [109, 221]

Artykuł 4.19 reguluje obowiązki towarzyszące. Litera a wymaga poinformowania lub instruktażu, które odbywają się co najmniej raz w roku. Litera c wymaga oznakowania stref zagrożenia; pojęcie to jest zdefiniowane w artykule 4.11 litera h jako miejsce, w którym pracownicy są lub mogą być narażeni na takie substancje. Litera e wymaga skutecznych środków do bezpiecznego zbierania, magazynowania i usuwania odpadów, możliwie w hermetycznie zamkniętych i wyraźnie oznakowanych pojemnikach. Artykuł 4.20 wymaga stref do jedzenia i picia bez zagrożenia narażeniem, skutecznej odzieży roboczej, jej oddzielnego przechowywania oraz pomieszczeń do mycia i natrysków. [221]

Wartość graniczna 0,001 mg/m³

Ustawowa wartość graniczna znajduje się w Bijlage XIII część B2 Arbeidsomstandighedenregeling, w wykazie wartości granicznych ustalonych dla substancji rakotwórczych według podejścia opartego na ryzyku. Wpis brzmi „Chroom (VI)-verbindingen (als Cr)" z 0,001 mg/m³ jako średnią ważoną w czasie w okresie ośmiu godzin. Numeru CAS, wartości piętnastominutowej i notacji skórnej nie wpisano. Zgodnie z objaśnieniem do Bijlage XIII wartość odnosi się przy substancjach, które mogą występować jako cząstki, do frakcji próbkowanej jako pył wdychalny. [222]

Wartość obowiązuje od 1 marca 2017 roku. Została wprowadzona rozporządzeniem Ministra Spraw Społecznych i Pracy z 18 października 2016 roku, które jednocześnie uchyliło dotychczas odrębne wpisy dla chromianu baru, chromianu wapnia, rozpuszczalnych i trudno rozpuszczalnych związków chromu(VI), tritlenku chromu, chromianu ołowiu, chromianu strontu i chromianu cynku. Urzędowe uzasadnienie podaje dla związków chromu(VI) szacunek niderlandzkiej Rady Zdrowia wynoszący 4 do 100 000 przy 40 latach narażenia na 0,01 µg/m³ oraz 4 do 1000 przy 1 µg/m³. Określa 1 do 10 000 na rok jako ryzyko zakazu i stwierdza, że wartość ustala się na tym maksymalnie akceptowalnym ryzyku. [223]

To samo uzasadnienie stwierdza, że wprowadzenie niższej wartości granicznej nie zmienia tego, że poszczególne zakłady muszą zastąpić substancję albo osiągnąć niższe narażenie, jeżeli jest to technicznie wykonalne, i odsyła do tego do artykułów 4.17 i 4.18 Arbeidsomstandighedenbesluit. Wartość graniczna nie jest tym samym również według urzędowego uzasadnienia miarą, której zachowanie czyni ocenę możliwości substytucji zbędną. [223]

Dla omawianego tu przypadku centralnym zdaniem jest artykuł 4.16 ustęp 2. Jeżeli dla substancji rakotwórczej albo dla substancji uwalnianej w procesie rakotwórczym nie ma ustawowej wartości granicznej, to pracodawca sam ustala „een zo laag mogelijke grenswaarde". Przy przekroczeniu wartości granicznej ustęp 3 wymaga niezwłocznie skutecznych środków w celu sprowadzenia narażenia poniżej tej wartości, a ustęp 5 wymaga wskazania w planie środków, w jaki sposób przekroczenie zostanie usunięte możliwie najszybciej. [221]

Lista pracowników i czterdzieści lat

Artykuł 4.15 ustęp 1 wymaga listy pracowników, którzy są lub mogą być narażeni na takie substancje, „onder vermelding van de blootstelling die zij hebben ondergaan". Ustęp 2 daje każdemu pracownikowi prawo wglądu i odpisu dotyczących go danych. Artykuł 4.10c ustęp 4 wymaga przechowywania tej listy i wyników badania medycyny pracy przez co najmniej 40 lat po ustaniu narażenia. [221]

Artykuł 4.10c ustęp 5 reguluje przypadek zaprzestania działalności. Jeżeli czynności zostaną zaprzestane w ciągu tych czterdziestu lat, dokumenty są „overgedragen aan de toezichthouder", czyli przekazywane organowi nadzoru. Niderlandzkie uregulowanie nazywa tym samym miejsce, do którego dokumenty trafiają; niemieckie rozporządzenie o substancjach niebezpiecznych nie reguluje tego przypadku wyraźnie i zna zamiast tego przeniesienie obowiązków przez przekazanie danych instytucji ubezpieczenia wypadkowego. [221, 199]

Nadzór, kara pieniężna i przestępstwo gospodarcze

Nederlandse Arbeidsinspectie może zgodnie z artykułem 27 Arbeidsomstandighedenwet wydać eis tot naleving, czyli wiążąco określić, w jaki sposób przepis należy wykonać, wraz z terminem. Artykuł 9.22 Arbeidsomstandighedenbesluit dopuszcza ten środek dla właściwych tu artykułów rozdziału 4. Zgodnie z artykułem 28 urzędnik nadzoru może nakazać, aby określone prace zostały wstrzymane albo nie zostały rozpoczęte, jeżeli według jego rozsądnej oceny stanowią one poważne zagrożenie dla osób; uprawnienie obejmuje plombowanie środków pracy i stanowisk pracy. [220, 221]

Naruszenia wymienionych artykułów rozdziału 4 są zgodnie z artykułem 9.9b ustęp 1 litera d Arbeidsomstandighedenbesluit zagrożone karą pieniężną. Kwota najwyższa odpowiada zgodnie z artykułem 34 ustęp 3 Arbeidsomstandighedenwet piątej kategorii artykułu 23 ustęp 4 Wetboek van Strafrecht, od 1 stycznia 2026 roku 110 000 euro. Przy powtórzeniu tego samego naruszenia obowiązku w ciągu pięciu lat kwota wzrasta zgodnie z artykułem 34 ustęp 5 o 100 procent. [108, 111, 221]

Beleidsregel boeteoplegging arbeidsomstandighedenwetgeving określa kwoty wyjściowe. Całkowite nieprzeprowadzenie oceny narażenia według artykułu 4.2 ustęp 1 jest tam zaklasyfikowane jako overtreding met directe boete, czyli zagrożone karą pieniężną bez uprzedniego ostrzeżenia, z piątą kwotą normową 4500 euro. Przekroczenie wartości granicznej według artykułu 4.16 ustęp 3 jest zaklasyfikowane jako zware overtreding, z szóstą kwotą normową 9000 euro i współczynnikiem dwa. Dla artykułów 4.1b, 4.1c, 4.17 i 4.18 obowiązuje również szósta kwota normowa. Kwoty dotyczą zakładów od 500 pracowników i poniżej tej liczby są stopniowo obniżane. [225]

Powyżej prawa o karach pieniężnych stoi artykuł 32 Arbeidsomstandighedenwet. Zgodnie z nim pracodawcy zakazuje się działania lub zaniechania sprzecznego z ustawą albo z przepisami na niej opartymi, jeżeli powstaje przez to albo jest do przewidzenia, jak wie lub rozsądnie wiedzieć powinien, zagrożenie życia albo poważna szkoda na zdrowiu jednego lub większej liczby pracowników. Naruszenie tego zakazu jest zgodnie z artykułem 1 Wet op de economische delicten przestępstwem gospodarczym, a przy umyślności występkiem z granicą do sześciu lat pozbawienia wolności. Dla osób prawnych kara pieniężna może zgodnie z artykułem 23 ustęp 7 Wetboek van Strafrecht sięgać kategorii o jeden stopień wyższej. [108, 110, 111]

Żaden z obowiązków rozdziału 4 dotyczących substancji niebezpiecznych i substancji rakotwórczych nie jest zaklasyfikowany jako ernstige overtreding. Wyczerpujące wyliczenie w artykule 9.10a ustęp 3 Arbeidsomstandighedenbesluit wymienia z tego rozdziału przepisy dotyczące azbestu, propanosultonu, zakazów substancji i bieli ołowianej. Ostrzeżenie z następującym po nim nakazem wstrzymania działalności działa dlatego dla omawianych tu obowiązków dopiero po powtórnym stwierdzeniu. [221]

Odpady

Regeling Europese afvalstoffenlijst uznaje za wiążący wykaz z załącznika do decyzji 2000/532/WE. Dla materiału izolacyjnego innego niż azbest w rozważanie wchodzi 17 06 03* „overig isolatiemateriaal dat uit gevaarlijke stoffen bestaat of dergelijke stoffen bevat", dla gruzu piecowego 16 11 03* i 16 11 05*, dla chromianów jako substancji 16 09 02*. Artykuł 4 ustęp 1 przypisuje odpad wpisowi oznaczonemu gwiazdką, jeżeli zostanie ustalone, że ma on jedną z właściwości załącznika III dyrektywy ramowej o odpadach. Ustęp 2 określa, że nie uwzględnia się przy tym skutków odparowania, rozcieńczenia, zmieszania ani wymywania. [227, 216]

Ciężar dowodu leży po stronie wytwórcy odpadu. Urzędowe objaśnienie Informatiepunt Leefomgeving formułuje to tak: „De Eural kent een omgekeerde bewijslast: zolang u niet kunt aantonen dat het geen gevaarlijk afval is, is het gevaarlijk afval." Artykuł 10.39 ustęp 1 litera a Wet milieubeheer wymaga od przekazującego opisu rodzaju, właściwości i składu odpadu; artykuł 10.40 ustęp 2 zakazuje odbierającemu przyjęcia bez tego opisu i bez dokumentu towarzyszącego. Artykuł 10.54 ustęp 1 zakazuje w czasie zbierania i transportu mieszania, w tym rozcieńczania. [227, 228]

Odstęp do reżimu azbestowego

Część 5 rozdziału 4 reguluje azbest odrębnie. Artykuł 4.54a ustęp 1 wymaga pełnej inwentaryzacji obecności azbestu, zanim rozpocznie się rozbiórkę lub demontaż budowli albo obiektów, w których według rozsądnego oczekiwania zastosowano azbest; inwentaryzacja i sprawozdanie są zgodnie z ustępem 4 zastrzeżone dla przedsiębiorstwa posiadającego certyfikat. Artykuł 4.54d ustęp 1 wymaga dla usuwania od klasy ryzyka 2 przedsiębiorstwa z certyfikatem, a ustępy 5 i 7 certyfikatów kwalifikacji osób skierowanych do pracy. Artykuł 4.47c ustęp 1 wymaga zgłoszenia organowi nadzoru najpóźniej dwa dni przed rozpoczęciem prac. Artykuł 4.51a wymaga przed uchyleniem strefy zagrożenia oceny końcowej z inspekcją wzrokową i pomiarem odniesionym do wartości 10 000 włókien na metr sześcienny. [121, 226]

Dla chromu(VI) nie istnieje żaden z tych punktów. Nie ma uprzedniej inwentaryzacji, nie ma obowiązku certyfikacji, nie ma zgłoszenia przed rozpoczęciem, nie ma oceny końcowej i nie ma systemu klas ryzyka. Lista według artykułu 4.15 i czterdziestoletni okres według artykułu 4.10c odpowiadają rejestrowi, który część 5 przewiduje dla azbestu. [221, 226]

Niderlandzki kompleks chroom-6

W Niderlandach chrom(VI) ma od 2014 roku własną historię publiczną. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu na zlecenie Paritaire Commissie Chroom-6 zbadał lokalizacje Ministerstwa Obrony i złożył sprawozdania w 2018 i 2021 roku, a w dalszych badaniach warsztaty NS i NedTrain oraz projekt reintegracyjny tROM w Tilburgu. Dla poszkodowanych w Ministerstwie Obrony istnieje od 2018 roku państwowa regulacja odszkodowawcza. [229, 230, 231, 233]

Przedmiotem tych badań są farby i podkłady zawierające chromiany oraz ich obróbka. Pytanie badawcze Paritaire Commissie jest w sprawozdaniu z 2021 roku odniesione do „chroom-6-houdende verf of verfstof". Sprawozdanie o NS i NedTrain rozpoczyna się zdaniem, że w starych warstwach farby części pociągów zawarty jest chrom(VI). Sprawozdanie o Tilburgu opisuje usuwanie starych warstw farby na pociągach muzealnych. Regulacja odszkodowawcza wymienia w załączniku 2 czynności istotne dla oceny; jedyną pozycją nieodniesioną do farby jest „lassen of snijbranden van roestvast staal". [229, 230, 231, 233]

Przeszukanie pełnotekstowe pięciu głównych sprawozdań pod kątem niderlandzkich określeń izolacji, materiału izolacyjnego, wełny mineralnej, wełny skalnej, wełny szklanej i osłony cieplnej nie daje trafień. Najobszerniejszy publiczny kompleks chromu(VI) w Europie nie objął omawianej tu drogi powstawania. [229, 230, 231]

Czego w Niderlandach nie opublikowano

Chromian wapnia i chromian sodu stoją imiennie na SZW-lijst substancji rakotwórczych, ostatnio opublikowanej 9 lipca 2026 roku. Lista określa samą siebie jako niewyczerpującą i podaje, które substancje i procesy są w każdym razie objęte artykułem 4.11 Arbeidsomstandighedenbesluit. Odpowiadająca jej lista procesów rakotwórczych zawiera dziesięć pozycji, od produkcji auraminy do emisji przy odlewaniu żeliwa i staliwa; procesu z powstawaniem chromianów tam nie ma. Również procesy określone krajowo według artykułu 4.20c Arbeidsomstandighedenregeling obejmują tylko emisje z silników Diesla i dwie mieszaniny substancji. [224, 222]

Sprawozdanie, które Ministerstwo Spraw Społecznych i Pracy zleciło specjalnie dla przeglądu zastosowań chromu(VI) na stanowisku pracy, wyprowadza narażenie na okładzinach ogniotrwałych pieców i kotłów z chromu(VI) obecnego w materiale, z surowców i dodatków. Termochemiczne powstawanie na stali stopowej z chromem przez tlenki zasadowe z materiału izolacyjnego nie występuje tam, również nie jako hipoteza. Sprawozdanie kończy swój przegląd całościowy wskazaniem, że co do obszarów utrzymania starych instalacji, rozbiórki i przetwarzania odpadów wyrobów ceramicznych oraz określonych prac przemysłu metali podstawowych „geen informatie over verkregen", czyli nie uzyskano o nich informacji. [232]

Publikacje Ministerstwa i Nederlandse Arbeidsinspectie podają jako źródła narażenia usuwanie starych warstw farby, produkcję chromianów, chromowanie, określone rodzaje cementu, szlifowanie i spawanie powierzchni zawierających chrom oraz drewno impregnowane. Beheersregime chroom-6 nosi podtytuł „Toe te passen arbeidshygiëne bij het werken aan verven en coatings" i ogranicza się według własnego przypisu do pyłu farby z obrabianych powierzchni malowanych. Strona tematyczna Arbeidsinspectie podaje prace na metalach i powłokach zawierających chrom i jednocześnie stwierdza: „Een negatieve uitslag is echter niet genoeg om te besluiten om géén maatregelen te nemen." [234, 235]

Beleidsregel arbocatalogi 2019 wymienia katalogi branżowe sprawdzone przez Arbeidsinspectie. Wiersz „Installatie- en isolatie" podaje jako przepisy objęte między innymi artykuły od 4.11 do 4.20 Arbeidsomstandighedenbesluit, czyli przepisy dla substancji rakotwórczych. Jako substancje niebezpieczne ten sam wiersz podaje azbest i pył krzemionkowy. Chromu(VI) tam nie ma. [236]

Jest to stwierdzenie o przeanalizowanym zasobie. Nie uchyla ono obowiązków. Neutralna wobec pochodzenia definicja w artykule 1.1 ustęp 5, sformułowanie „ongeacht of met deze stoffen daadwerkelijk arbeid wordt of zal worden verricht" w artykule 4.2 ustęp 1 oraz przechodząca przez całą część 2 formuła „stoffen die vrijkomen bij kankerverwekkende of mutagene processen" obejmują także chromiany powstałe nieumyślnie. Brakuje nazwania drogi powstawania. [221, 121]

Co z tego wynika dla zakładu w Niderlandach

Z wymienionych przepisów wynika sprawdzalny zestaw dokumentów. Należą do niego pisemna ocena według artykułu 4.2 ustęp 1 dla połączenia materiałów gorącego elementu ze stali stopowej z chromem i zasadowego materiału izolacyjnego oraz siedem informacji według artykułu 4.13 wraz z uzasadnieniem, dlaczego substytucja nie jest technicznie wykonalna. Należy do niego ustalona przez pracodawcę wartość graniczna według artykułu 4.16 ustęp 2, o ile nie ma zastosowania wartość ustawowa. Należą do niego lista według artykułu 4.15 z czterdziestoletnim przechowywaniem, roczne szkolenie według artykułu 4.19 litera a oraz opis odpadu według artykułu 10.39 Wet milieubeheer. [121, 221, 228]

Całkowite nieprzeprowadzenie oceny jest przy tym jedynym z tych punktów, który jest zagrożony karą pieniężną bez uprzedniego ostrzeżenia. Wszystkie pozostałe wymagają stwierdzenia i terminu. Odstęp do reżimu azbestowego leży przy trybie postępowania, który wywołuje obowiązki. Same obowiązki stoją w brzmieniu przepisów i obowiązują bez uprzedniego nazwania przypadku. [225, 226]

37. Obowiązki w Zjednoczonym Królestwie

Ten rozdział zestawia brytyjskie przepisy w jednym miejscu, tak jak czynią to trzy poprzednie rozdziały dla Niemiec, Unii Europejskiej i Niderlandów. Zjednoczone Królestwo od 1 stycznia 2021 roku nie jest już związane dyrektywą 2004/37/WE. Podstawowy przepis, Control of Substances Hazardous to Health Regulations 2002, jest starszy niż ta dyrektywa i obowiązuje nadal w niezmienionym brzmieniu. [122, 113]

Zakres terytorialny jest podzielony. COSHH Regulations 2002 i Control of Asbestos Regulations 2012 noszą adnotację „E+W+S" i obowiązują tym samym w Anglii, Walii i Szkocji; Irlandia Północna ma w Control of Substances Hazardous to Health Regulations (Northern Ireland) 2003 i w Control of Asbestos Regulations (Northern Ireland) 2012 własne, zbudowane tak samo co do treści przepisy. W prawie odpadowym cztery części kraju idą własnymi drogami, z osobnymi rozporządzeniami dla Anglii, Walii, Szkocji i Irlandii Północnej. Dane tego rozdziału odnoszą się, o ile nie podano inaczej, do Anglii i Walii. [256]

Pojęcie substancji nie zależy od klasyfikacji

Regulation 2(1) określa, co jest „substance hazardous to health". Litera a obejmuje każdą substancję, która spełnia kryteria klasyfikacji w klasie zagrożenia dla zdrowia według rozporządzenia CLP, i to wyraźnie „whether or not the substance is classified under that Regulation". Litera b obejmuje substancje z wartością graniczną na stanowisku pracy zatwierdzoną przez brytyjski urząd HSE, litera d pył każdego rodzaju powyżej podanego tam stężenia. Chromian, który powstaje na granicy faz między izolacją a gorącym elementem, spełnia kryteria liter a i b, bez konieczności istnienia dostawcy, karty charakterystyki ani formalnej klasyfikacji. [238]

Definicja czynnika rakotwórczego w tym samym przepisie powtarza tę myśl. Objęta jest substancja, która spełnia kryteria klasyfikacji jako rakotwórcza kategorii 1A lub 1B według załącznika I rozporządzenia CLP, „whether or not the substance or mixture would be required to be classified under the Regulation", albo substancja lub proces wymieniony w Schedule 1. Schedule 1 nie zawiera wpisu dotyczącego chromu. Właściwość rakotwórcza chromianu powstałego in situ wynika dlatego z pierwszej drogi, przez kryteria klasyfikacji, a nie z listy. [238]

Jest to brytyjski odpowiednik tego, co niemieckie rozporządzenie o substancjach niebezpiecznych reguluje w § 2 ustęp 1 punkt 3 i 4. Oba porządki prawne wiążą obowiązki z właściwością substancji, a nie z jej drogą do zakładu. [197]

Ocena, utrzymanie ruchu i próg pięciu pracowników

Regulation 6(1) zawiera zakaz rozpoczęcia. Pracodawca nie może wykonywać prac, które mogą narazić pracowników na substancję niebezpieczną dla zdrowia, dopóki nie przeprowadził „suitable and sufficient assessment" powstającego przez to zagrożenia i niezbędnych kroków oraz nie wdrożył tych kroków. Rozdział 25 omawia ten przepis w porównaniu z pozostałymi obszarami prawnymi. [122]

Regulation 6(2) wylicza, co ocena ma uwzględniać. Litera e nazywa właściwy tu przypadek wyraźnie: „activities, such as maintenance, where there is the potential for a high level of exposure". Litera b podaje dane dostawcy wraz z kartą charakterystyki, litera c wysokość, rodzaj i czas trwania narażenia, litera f właściwą wartość graniczną na stanowisku pracy, a litera i wyniki pomiarów według regulation 10. Konserwacja jest tym samym w brytyjskim przepisie nazwana jako odrębny przedmiot oceny, tak jak § 6 ustęp 5 niemieckiego rozporządzenia o substancjach niebezpiecznych nazywa prace utrzymaniowe. [122, 197]

Regulation 6(4) ogranicza obowiązek dokumentowania. Tylko pracodawca zatrudniający pięciu lub więcej pracowników ma zapisywać istotne wyniki oceny i kroki podjęte według regulation 7. Dla mniejszych zakładów istnieje obowiązek oceny, nie istnieje natomiast obowiązek zapisu. Różnica ta ma w omawianym tu obszarze znaczenie, ponieważ prace izolacyjne i utrzymaniowe są w wielu przypadkach wykonywane przez małe przedsiębiorstwa. [238]

Brakuje obowiązku rozpoznania przed rozpoczęciem prac. Regulation 6 wchodzi w zastosowanie, gdy praca może narazić pracowników, i nie mówi nic o tym, w jaki sposób pracodawca ustala obecność substancji. Reguły domniemania na wypadek wątpliwości reżim COSHH również nie zna. Jedno i drugie stoi w reżimie azbestowym, w regulation 5 Control of Asbestos Regulations 2012. [122, 123]

Zapobieganie, zastąpienie i to, co rozsądnie wykonalne

Regulation 7(1) wymaga zapobieżenia narażeniu albo, o ile nie jest to rozsądnie wykonalne, odpowiedniego jego kontrolowania. Regulation 7(2) stwierdza pierwszeństwo zastąpienia; regulation 7(3) porządkuje dalsze stopnie od ukształtowania procesów przez kontrolę u źródła do środków ochrony indywidualnej. Regulation 7(4) litera b wymaga wyraźnie „the adoption of suitable maintenance procedures", litera c zmniejszenia liczby narażonych pracowników, wysokości i czasu trwania narażenia oraz ilości obecnej na stanowisku pracy do minimum niezbędnego dla pracy. Rozdział 30 podaje brzmienie ustępów 1, 2 i 5. [113]

Dla czynników rakotwórczych dochodzi regulation 7(5), z pełną hermetyzacją procesu i układów manipulacyjnych, o ile jest to rozsądnie wykonalne, z zakazem jedzenia, picia i palenia w obszarach, które mogą być skażone, z regularnym i doraźnym czyszczeniem podłóg, ścian i innych powierzchni, z oznakowaniem objętych obszarów i instalacji oraz z magazynowaniem, manipulowaniem i usuwaniem w zamkniętych i jednoznacznie oznakowanych pojemnikach. Środki te obowiązują niezależnie od jakiegokolwiek pomiaru. [113]

Miarę kontroli ustala regulation 7(7). Kontrolę uznaje się za odpowiednią tylko wtedy, gdy stosowane są zasady dobrej praktyki według Schedule 2A, gdy zatwierdzona wartość graniczna na stanowisku pracy nie jest przekraczana i gdy przy substancji ze zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia H340, H350 albo H350i lub przy substancji lub procesie wymienionym w Schedule 1 narażenie jest „reduced to as low a level as is reasonably practicable". Chromiany omawianego tu rodzaju noszą H350 albo H350i. Obowiązek minimalizacji dotyczy ich zatem dodatkowo do wartości granicznej i niezależnie od tego, czy jest ona zachowana. [238]

Trzy warunki są połączone spójnikiem „and". Samo zachowanie wartości granicznej nie spełnia dlatego obowiązku kontroli. Minimalizacja według litery c ze swojej strony nie zależy od wartości granicznej, ponieważ wiąże się wyłącznie ze zwrotem wskazującym rodzaj zagrożenia albo z Schedule 1; obowiązuje tym samym także tam, gdzie wartości granicznej nie ustalono, i również tam, gdzie ustalono ją i jest zachowana. Wprowadzająca część zdania brzmi „where there is exposure to a substance hazardous to health" i nie zna progu. [238]

Miara jest sformułowana inaczej niż unijna. Artykuł 5 ustęp 3 dyrektywy 2004/37/WE wymaga, aby narażenie „zostało zmniejszone do tak niskiego poziomu, na jaki pozwalają możliwości techniczne", a artykuł 5 ustęp 4 określa obok tego, że wartości granicznych załącznika III nie wolno przekraczać. Przepis brytyjski odnosi się do tego, co jest rozsądnie wykonalne, niemiecki w § 10 ustęp 1 rozporządzenia o substancjach niebezpiecznych do stanu techniki. [211, 197]

Schedule 2A podaje pod literą b uwzględnienie wszystkich właściwych dróg wchłaniania, a to inhalacji, wchłaniania przez skórę i połknięcia. Sam pomiar powietrza tego wymagania nie spełnia. Litera a wymaga ukształtowania procesów i czynności tak, aby uwalnianie i rozprzestrzenianie substancji pozostawały możliwie najmniejsze. [238, 41]

Miara „so far as is reasonably practicable" działa w postępowaniu inaczej, niż wygląda. Section 40 Health and Safety at Work etc. Act 1974 nakłada ciężar dowodu na oskarżonego: w postępowaniu karnym o naruszenie takiego obowiązku ma on dowieść, że więcej niż to, co zrobił, nie było wykonalne albo nie było rozsądnie wykonalne. Kto powołuje się na to, że substytucja nie była wykonalna, ma to wykazać. [237]

Wartość graniczna 0,01 mg/m³ i stan publikacji HSE

EH40/2005 w wydaniu czwartym 2020 prowadzi w tabeli 1 wpis „Chromium (VI) compounds (as Cr)" z wartością średnią ośmiogodzinną 0,01 mg/m³ i wartością 0,025 mg/m³ dla narażenia powstającego w procesie, z uwagami Carc, sen i BMGV. Przypis do tego wpisu określa: „‚Process generated' refers to exposures to Chromium (VI) Compounds generated as a result of a work process, such as fumes from welding." Obniżona wartość obowiązuje od 17 stycznia 2020 roku; uwaga wstępna tego wydania wymienia związki chromu(VI) wśród substancji z obniżoną wartością graniczną. [240]

Tabela 2 tego samego wydania prowadzi biologiczną wartość odniesienia 10 µmol chromu na mol kreatyniny w moczu, do oznaczenia po zmianie roboczej. Wartość obejmuje chrom, a nie związek; rozdział 24 omawia, co z tego wynika. [42]

Wyższa wartość dla narażenia powstającego w procesie ma dla tego stanu rzeczy znaczenie. Przypis podaje jako przykład spawanie. Czy chromian, który powstał bez dostarczenia energii przez czynność na granicy faz i uwalnia się przy demontażu jako pył, uchodzi za powstający w procesie, EH40 nie mówi. Wskazówki wykładni do tego nie znalazłem. Odpowiedź rozstrzyga o współczynniku 2,5 w stosowanej wartości granicznej. [240]

Arkusz informacyjny INDG346 tego urzędu podaje dla związków chromu(VI) nadal 0,05 mg/m³. Jest to wartość przed 17 stycznia 2020 roku. Urząd nie zaktualizował własnego arkusza po obniżeniu wartości; w wersji pobranej 17 października 2026 roku nosi on dawną wartość. Kto polega na ogólnie dostępnej publikacji urzędu, pracuje z pięciokrotnością obowiązującej wartości granicznej. [88]

Unia Europejska obniżyła swoją wiążącą wartość graniczną dla chromu(VI) z dniem 17 stycznia 2025 roku do 0,005 mg/m³. Zjednoczone Królestwo tego nie naśladuje; brytyjski urząd prowadzi dla chromu(VI) nadal 0,01 mg/m³. Wartość brytyjska jest tym samym dwukrotnością wartości prawa Unii. [240, 41, 211]

EH40 nie prowadzi dla chromu(VI) oznaczenia skórnego. Legenda tego wydania ujmuje to oznaczenie wąsko: „Sk Can be absorbed through the skin. The assigned substances are those for which there are concerns that dermal absorption will lead to systemic toxicity." Chodzi o działanie systemowe po wchłonięciu przez skórę. Miejscowe działanie chromianów na skórę, owrzodzenie chromowe i alergiczne kontaktowe zapalenie skóry, nie jest tym objęte. Uwaga „sen" również nie prowadzi tu dalej, ponieważ ta sama legenda ogranicza ją do „Capable of causing occupational asthma". Załącznik III dyrektywy 2004/37/WE również nie prowadzi dla chromu(VI) notacji „skóra". Obowiązki ochrony skóry wynikają tym samym z Schedule 2A i regulation 7, a nie z tabeli wartości granicznych. [240, 211]

Zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia wyzwalają obowiązki

Zwroty klasyfikacyjne są w prawie brytyjskim punktem zaczepienia. Regulation 2(1) określa substancję niebezpieczną dla zdrowia przez kryteria rozporządzenia CLP i definiuje je w tym samym przepisie jako rozporządzenie (WE) nr 1272/2008, którego artykuł 6 ustęp 5, 11 ustęp 3, 12, 14, 18 ustęp 3 litera b, 23, od 25 do 29 i 35 ustęp 2 oraz załączniki od I do VII „are to be read as amended from time to time". Regulation 7(7) litera c wymienia następnie poszczególne zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia w ich brzmieniu. Numer i obejmuje substancję z „the hazard statement H340, H350 or H350i" albo substancję lub proces wymieniony w Schedule 1, numer ii substancję z „the hazard statement H334". [238]

Od 1 stycznia 2021 roku brytyjski urząd HSE jako GB CLP Agency prowadzi własną wiążącą listę. Według przedstawienia tego urzędu „all existing EU harmonised classification and labelling in force on 31 December 2020, are assimilated into Great Britain as GB mandatory classification and labelling (GB MCL)". Dla Irlandii Północnej obowiązuje nadal wersja unijna, ponieważ „substances and mixtures placed on the market in Northern Ireland are subject to the EU CLP Regulation". [242]

Numer indeksowy	Substancja	Klasyfikacja i zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia
024-008-00-9	Chromian wapnia	Carc. 1B H350; Acute Tox. 4 H302; Aquatic Acute 1 H400; Aquatic Chronic 1 H410
024-017-00-8	Związki chromu(VI), wpis zbiorczy bez chromianu baru i bez związków wymienionych w innym miejscu załącznika	Carc. 1B H350i; Skin Sens. 1 H317; Aquatic Acute 1 H400; Aquatic Chronic 1 H410
024-018-00-3	Chromian sodu	Carc. 1B H350; Muta. 1B H340; Repr. 1B H360FD; Acute Tox. 2 H330; Acute Tox. 3 H301; STOT RE 1 H372; Acute Tox. 4 H312; Skin Corr. 1B H314; Resp. Sens. 1 H334; Skin Sens. 1 H317; Aquatic Acute 1 H400; Aquatic Chronic 1 H410, ze specyficznymi stężeniami granicznymi 0,2 procent dla H334 i dla H317

Tym samym regulation 7(7) litera c numer i wchodzi w zastosowanie przy wszystkich trzech wpisach, przy chromianie wapnia przez H350, przy wpisie zbiorczym przez H350i i przy chromianie sodu przez H350 i H340. Przy chromianie sodu wchodzi dodatkowo w zastosowanie numer ii przez H334. [238, 241]

Wyliczenie w regulation 7(7) litera c nie podaje H317 i H314 również nie podaje. Działanie uczulające na skórę nie wyzwala tym samym obowiązku minimalizacji. Czyni ono substancję nadal substancją niebezpieczną dla zdrowia według regulation 2(1) litera a, ponieważ ta obejmuje każdą klasę zagrożenia dla zdrowia. Ocena według regulation 6 i kontrola według regulation 7(1) obowiązują bez zmian, a Schedule 2A litera b wymaga uwzględnienia wchłaniania przez skórę. Dodatkowy reżim zależy od rakotwórczości, mutagenności komórek rozrodczych i działania uczulającego na drogi oddechowe. [238]

Dla omawianego tu przypadku znaczenie ma rozkład zwrotów na oba sole. Chromian wapnia nie nosi na brytyjskiej liście ani H317, ani H334, ani H314. Chromian sodu nosi wszystkie trzy, do tego działanie szkodliwe na rozrodczość i powtarzane uszkodzenie narządów. Oba powstają na tej samej granicy faz, zależnie od tlenku zasadowego materiału izolacyjnego. Rozdział 3 omawia, co pojęcie zbiorcze w tym miejscu zakrywa. [241]

Pomiar, nadzór nad zdrowiem i czterdzieści lat

Regulation 10(1) uzależnia pomiar od przesłanki. Pomiar wykonuje się, gdy ocena ryzyka wykazuje, że jest on „requisite" dla utrzymania odpowiedniej kontroli albo dla ochrony zdrowia pracowników. Regulation 10(2) pozwala na odstąpienie, gdy pracodawca może w inny sposób wykazać, że wymagania regulation 7(1) są spełnione. Obowiązku pomiaru co do zasady nie ma. [238]

Regulation 10(4) odsyła dla określonych substancji i procesów do Schedule 4 i Schedule 5 ze stałymi odstępami pomiarowymi. Jedyny wpis dotyczący chromu brzmi tam „Spray given off from vessels at which an electrolytic chromium process is carried on, except trivalent chromium", z odstępem czternastu dni. Chromowanie galwaniczne podlega tym samym obowiązkowemu monitorowaniu. Dla prac na izolowanych gorących elementach odpowiedniego wpisu nie ma. [238]

Regulation 10(5) reguluje przechowywanie. Jeżeli zapis jest reprezentatywny dla osobistego narażenia pracowników możliwych do ustalenia imiennie, należy go utrzymywać dostępnym co najmniej czterdzieści lat od ostatniego wpisu, we wszystkich innych przypadkach co najmniej pięć lat. Czterdzieści lat powstaje więc tylko wtedy, gdy mierzono w odniesieniu do osób. Bez pomiaru nie powstaje rejestr, z którego dałoby się później odtworzyć obciążenie, a przepisu odpowiadającego niemieckiemu rejestrowi narażenia według § 10a rozporządzenia o substancjach niebezpiecznych reżim COSHH nie zna. [238, 199]

Regulation 11 reguluje nadzór nad zdrowiem. Jest on obowiązkowy, gdy pracownik jest narażony na substancję wymienioną w Schedule 6 przy podanym tam procesie, a ponadto wtedy, gdy rozpoznawalna choroba lub szkoda na zdrowiu może mieć związek z narażeniem, gdy jej wystąpienie jest w konkretnych warunkach dostatecznie prawdopodobne i gdy dla jej rozpoznania istnieje odpowiedni, mało ryzykowny dla pracownika sposób postępowania. Schedule 6 podaje co do chromu tylko „Potassium or sodium chromate or dichromate. In manufacture." Chromian wapnia tam nie występuje, a ograniczenie „in manufacture" nie obejmuje utrzymania izolowanej instalacji. Obowiązkowa droga przez Schedule 6 jest tym samym zamknięta; pozostaje druga droga przez przesłanki regulation 11(1) litera b. [238]

Regulation 11(3) wymaga dokumentacji zdrowotnej z danymi zatwierdzonymi przez urząd, utrzymywanej dostępną co najmniej czterdzieści lat od ostatniego wpisu. Termin odpowiada niemieckiemu i unijnemu. Działa on tylko wtedy, gdy nadzór nad zdrowiem jest w ogóle otwarty. [238]

Regulation 9 wymaga utrzymywania środków ochronnych w stanie skutecznym i nakazuje dla instalacji odciągowych gruntowne badanie co najmniej raz na czternaście miesięcy, a dla ochrony dróg oddechowych poza wykonaniami jednorazowymi gruntowne badanie w odpowiednich odstępach czasu. Zapisy o tych badaniach należy przechowywać co najmniej pięć lat. [238]

Szkolenie i ochrona osób trzecich

Regulation 12(1) wymaga od pracodawcy, który wykonuje prace mogące narazić pracownika na substancję niebezpieczną dla zdrowia, odpowiedniej i wystarczającej informacji, instruktażu i szkolenia. Regulation 12(2) podaje treści, wśród nich nazwy substancji i związane z nimi ryzyka, dostęp do kart charakterystyki, właściwe wartości graniczne, istotne wyniki oceny ryzyka, środki ostrożności, które należy podjąć, wyniki pomiarów oraz zbiorcze wyniki nadzoru nad zdrowiem. [238]

Regulation 12(4) sięga poza własny zakład. Pracodawca ma zapewnić, że każda osoba, „whether or not his employee", która wykonuje prace w związku z jego obowiązkami z tych przepisów, otrzyma odpowiednią i wystarczającą informację, instruktaż i szkolenie. Firmy obce i przedsiębiorcy jednoosobowi pracujący przy instalacji są tym samym objęci. [238]

To samo wynika z ustawy. Section 2(1) Health and Safety at Work etc. Act 1974 zobowiązuje każdego pracodawcę do zapewnienia, tak dalece jak jest to rozsądnie wykonalne, zdrowia, bezpieczeństwa i dobrego samopoczucia swoich pracowników przy pracy; section 2(2) litera c podaje przy tym informację, instruktaż, szkolenie i nadzór. Section 3(1) rozciąga obowiązek na osoby, które nie są u niego zatrudnione i mogą być dotknięte jego działalnością. Section 7 zobowiązuje każdego pracownika do zachowania odpowiedniej staranności wobec siebie i innych oraz do współdziałania z pracodawcą przy wypełnianiu jego obowiązków. [237]

Nadzór, przestępstwo i obowiązek zgłoszenia

Nadzór pracuje dwoma rodzajami nakazów. Zgodnie z section 21 inspektor może wydać improvement notice, gdy przepis jest naruszany, z terminem na usunięcie uchybienia. Zgodnie z section 22 może wydać prohibition notice, gdy czynność wiąże się z niebezpieczeństwem poważnego uszkodzenia ciała; notice może stać się skuteczne natychmiast i zakazuje czynności do usunięcia uchybień. Urzędowego zgłoszenia prac z czynnikami rakotwórczymi przed rozpoczęciem prawo brytyjskie nie zna. [237]

Obowiązki są zagrożone sankcją karną. Rozdział 30 podaje ramy: naruszenia według section 33(1) litera a i c są ścigane wedle wyboru w trybie uproszczonym albo z aktu oskarżenia, w trybie oskarżenia z nieograniczoną grzywną i karą pozbawienia wolności do dwóch lat zgodnie z Schedule 3A. [112]

Wymiar kary dla przedsiębiorstw podlega odrębnej wytycznej. Wytyczna Sentencing Council dla naruszeń obowiązków pracodawcy i przepisów ochrony pracy obowiązuje od 1 lutego 2016 roku, ostatnio zaktualizowana 5 października 2026 roku. Tworzy ona macierz ze stopnia winy i kategorii szkody oraz stopniuje zakresy grzywien według obrotu przedsiębiorstwa; łączne ramy sięgają od 50 funtów do 10 milionów funtów. Wystąpienie szkody nie jest przesłanką, ponieważ wytyczna ocenia samodzielnie prawdopodobieństwo szkody i liczbę osób dotkniętych. [249]

Obok kary stoi zwrot kosztów. Zgodnie z regulation 23 i 24 Health and Safety and Nuclear (Fees) Regulations 2022 urząd wystawia rachunek za koszty interwencji, gdy inspektor stwierdzi istotne naruszenie przepisu ochrony pracy, z ograniczeniem do faktycznie powstałych uzasadnionych kosztów. Stawki godzinowej ustalonej ustawowo nie ma; urząd ją publikuje, a według stanu na 1 kwietnia 2026 roku wynosi ona 188 funtów za godzinę. Regulation 24(13) wyłącza z tego zwrotu kosztów prace wykonywane na podstawie licencji azbestowej. Dla chromu(VI) licencji nie ma i tym samym nie ma też odpowiedniego wyłączenia. [248]

Obowiązek zgłoszenia wiąże się z rozpoznaniem. Zgodnie z regulation 9 Reporting of Injuries, Diseases and Dangerous Occurrences Regulations 2013 pracodawca ma zgłosić urzędowi, gdy ma pisemne rozpoznanie jednej z chorób wymienionych w Schedule 1, a osoba dotknięta wykonuje przynależną do niej czynność. Schedule 1 część 1 numer 3 podaje raka pochodzenia zawodowego. Regulation 8 obejmuje zawodowe zapalenie skóry i astmę zawodową. Zgłoszenia narażenia jako takiego, bez rozpoznania, nie przewidziano. [244]

Odpady

Klasyfikacja przebiega przez łańcuch odesłań. Regulation 4(1) Hazardous Waste (England and Wales) Regulations 2005 określa pojęcie odpadu niebezpiecznego przez wykaz z decyzji 2000/532/WE w każdorazowo obowiązującym brzmieniu. Stojące dawniej obok nich List of Wastes (England) Regulations 2005 zostały uchylone z dniem 1 lipca 2015 roku. Dla Walii obowiązuje własne rozporządzenie z roku 2005, dla Szkocji Special Waste Regulations 1996 w brzmieniu z roku 2004, dla Irlandii Północnej Hazardous Waste Regulations (Northern Ireland) 2005. [245, 256]

Kody odpadów są te same co na kontynencie. Dla zdemontowanej izolacji właściwy jest wpis zwierciadlany 17 06 03*, „other insulation materials consisting of or containing hazardous substances". Dla okładzin i materiałów ogniotrwałych w rozważanie wchodzą 16 11 03* i 16 11 05*, dla chromianów wpis 16 09 02*. Wpis zwierciadlany wymaga badania właściwości istotnych z punktu widzenia zagrożenia; bez badania odpad nie jest zaklasyfikowany jako inny niż niebezpieczny. [245]

Próg oceny stoi w wytycznej technicznej WM3. Wspólna wytyczna urzędów środowiska Anglii, Walii, Szkocji i Irlandii Północnej, wydanie pierwsze w wersji v1.2.GB z października 2021 roku, ustala dla właściwości istotnej z punktu widzenia zagrożenia HP 7, rakotwórcze, przy substancjach kategorii 1A lub 1B z H350 graniczne stężenie 0,1 procent masowych. Wytyczna nie zna dla tej właściwości granicy uwzględniania, poniżej której zawartość pozostawałaby bez rozpatrzenia. [246]

Dla postępowania obowiązuje zakaz mieszania. Regulation 19 Hazardous Waste Regulations zakazuje mieszania różnych kategorii odpadów niebezpiecznych oraz mieszania odpadów niebezpiecznych z odpadami innymi niż niebezpieczne, a regulation 20 określa wyjątki i obowiązek rozdzielenia, o ile jest to technicznie i ekonomicznie wykonalne. Wyraźnego zakazu rozcieńczania na wzór niemieckiego § 9a ustawy o gospodarce obiegowej rozporządzenie nie zawiera. Regulation 35 i 36 wymagają dla każdego przewozu dokumentu consignment note z danymi o wytwórcy, kodzie odpadu i miejscu przeznaczenia. [245, 208]

Powyżej tego leży ogólny obowiązek staranności. Section 34 Environmental Protection Act 1990 zobowiązuje każdego, kto odpad wytwarza, przewozi, przetwarza lub usuwa, do odpowiednich działań, aby odpad nie był przetwarzany bez zezwolenia, nie wydostawał się i był przekazywany tylko osobom uprawnionym wraz z trafnym opisem pisemnym. Trafny opis zakłada trafną klasyfikację. [247]

Prawo o substancjach: GB CLP i UK REACH

Od 1 stycznia 2021 roku urząd HSE jako GB CLP Agency prowadzi własny wiążący wykaz klasyfikacji. GB mandatory classification and labelling list, opublikowana 17 lutego 2025 roku i ostatnio zaktualizowana 22 września 2025 roku, zawiera chromian wapnia pod numerem indeksowym 024-008-00-9 jako Carc. 1B z H350, chromian sodu pod 024-018-00-3 oraz wpis zbiorczy dla związków chromu(VI) pod 024-017-00-8 z H350i. Klasyfikacje odpowiadają tym samym klasyfikacjom prawa Unii. [241]

Prawo zezwoleń rozchodzi się. W UK REACH załącznik XIV prowadzi chromian sodu pod pozycją 22. Chromianu wapnia nie ma ani w załączniku XIV, ani na liście kandydackiej. Żadne z ograniczeń nie obejmuje powstawania in situ na elemencie. Obowiązek uzyskania zezwolenia wiąże się i tak z zastosowaniem substancji wprowadzonej do obrotu, a nie z tym, co powstaje na granicy faz; rozdział 25 omawia ten punkt. Zezwolenia udzielone według EU REACH dla substancji chromu(VI) wygasły według informacji urzędu 21 września 2024 roku. [243]

Brytyjskiego postępowania odpowiadającego zaproponowanemu przez ECHA w kwietniu 2025 roku unijnemu zakazowi zastosowań nie znam. Stan brytyjski jest tym samym taki: klasyfikacja jak w Unii, zezwolenie i ograniczenie węższe. [243, 214]

Odstęp do reżimu azbestowego

Control of Asbestos Regulations 2012 pokazują, co porządek prawny nakazuje dla uznanego ryzyka procesowego. Regulation 5 wymaga przed pracami rozbiórkowymi, utrzymaniowymi i podobnymi ustalenia obecności, rodzaju i stanu azbestu i określa dla przypadku wątpliwego, że jego obecność należy przyjąć. Regulation 6 wymaga zapisania istotnych wyników niezależnie od wielkości zakładu. Regulation 7 wymaga pisemnego planu prac o przepisanej treści minimalnej. [123, 250]

Dalej idą licencja i zgłoszenie. Regulation 8 uzależnia prace podlegające licencji od zezwolenia urzędu, z wyprzedzeniem wniosku 28 dni i okresem obowiązywania najwyżej trzech lat. Regulation 9 wymaga zgłoszenia prac podlegających licencji czternaście dni przed rozpoczęciem. Regulation 10 przepisuje treści szkolenia w jedenastu pojedynczo nazwanych punktach, od właściwości substancji przez dekontaminację i postępowanie z odpadami do procedur awaryjnych. [250]

Pomiar i zwolnienie są sformalizowane. Regulation 19 wymaga pomiaru stężenia włókien azbestu w regularnych odstępach i przy każdej zmianie, która może wpłynąć na narażenie. Regulation 20 i regulation 21 wymagają dla pomiaru, zaświadczenia o zwolnieniu i analityki prób akredytacji według ISO 17025, a dla zwolnienia dodatkowo według ISO 17020. Wytyczna HSG248 w wydaniu drugim z maja 2021 roku opisuje procedurę zwolnienia w czterech stopniach i ustala dla próby powietrza w obudowie kryterium liczbowe: wszystkie wyniki muszą leżeć poniżej 0,010 włókna na mililitr. [250, 251]

Dla chromu(VI) nie istnieje z tego wszystkiego nic. Nie ma obowiązku ustalenia przed konserwacją ani reguły domniemania, nie ma przepisanego planu prac, nie ma licencji, nie ma zgłoszenia, nie ma katalogu treści szkolenia, nie ma obowiązku pomiaru co do zasady, nie ma akredytowanych laboratoriów, nie ma procedury zwolnienia i nie ma kryterium czystości dla ponownego zwolnienia powierzchni albo elementu. Obie substancje są według tego samego przepisu czynnikami rakotwórczymi kategorii 1A lub 1B. Głębokość trybu postępowania różni się całkowicie. [238, 250]

Co nazywają przepisy brytyjskie

Żaden brytyjski akt prawny nie nazywa powstawania chromianów na izolowanych gorących elementach ze stali stopowej z chromem. Jedyny wpis dotyczący chromu w odstępach pomiarowych COSHH Regulations dotyczy chromowania galwanicznego, a jedyny wpis dotyczący chromu w nadzorze nad zdrowiem wytwarzania chromianu potasu i sodu. Izolacja, wysoka temperatura i gorące elementy w rozporządzeniu nie występują. Wykaz odpadów obejmuje ten stan rzeczy tylko przez wpis zwierciadlany dla materiału izolacyjnego, bez nazwania chromu. [238, 245]

Publikacje urzędu pozostają za tym w tyle. Przynależny Approved Code of Practice L5 w wydaniu szóstym 2013 obejmuje w ustępach 57, 69 i 87 wyraźnie substancje, które powstają jako odpad lub produkt uboczny albo są uwalniane z procesów; przeszukanie tekstu pod kątem „insulat" nie daje w tym dokumencie trafienia. Chrom pojawia się tam przy galwanizacji i wytwarzaniu chromianów. Arkusz informacyjny INDG346 wylicza pod pytaniem, gdzie występuje chrom(VI), wytwarzanie i stosowanie stali nierdzewnej i innych stopów chromu wraz ze spawaniem i cięciem, pigmenty do farb i ceramiki, katalizatory, wytwarzanie barwników, wyprawianie skór i galwanizację. Izolacji w tym wyliczeniu brakuje. Publikacji urzędu, która nazywa drogę powstawania, nie znalazłem. [239, 88]

Nazwany jest ten stan rzeczy z innej strony. Safety Bulletin Summary brytyjskiego zrzeszenia branżowego Energy UK z września 2019 roku opisuje go w pełni. Podaje jako miejsca wysokociśnieniowe rurociągi parowe, elementy komory spalania i drogi spalin turbin gazowych, gdy stosowana jest izolacja zawierająca wapń albo środki rozdzielające zawierające wapń, i ustala jako warunki powstawania: „1. Calcium based product is present 2. Temperatures greater than 300°C 3. Chromium Steel is present." Wskazuje na żółte, przypominające siarkę zabarwienie, które w świetle lamp sodowych jest słabo rozpoznawalne, i zaleca, aby we wszystkich elektrowniach przyjmować obecność chromu(VI). Rozdział 26 omawia podaną tam praktykę z olejem penetrującym. [92]

Dochodzą dwie placówki fachowe. Instytut badawczy medycyny pracy IOM podaje w niedatowanym arkuszu informacyjnym „calcium containing insulation systems" wśród występowań i stwierdza: „Cr VI dust can be commonly found on high-temperature insulated parts such as large engines." Energy Institute prowadzi w swojej Toolbox stronę, która opisuje powstawanie na stali nierdzewnej w kontakcie z materiałami zawierającymi tlenek wapnia, takimi jak środki do uszczelniania gwintów albo izolacja, i wskazuje na wzrost przy podwyższonych temperaturach; materiał jest według informacji tej strony przejęty od Energy Safety Canada. [252, 253]

Właściwe zrzeszenie branżowe milczy. Thermal Insulation Contractors Association publikuje wśród swoich materiałów technicznych materiał o przegrodach przeciwpożarowych, przejściach rurowych, pompach ciepła i kanałach powietrza zewnętrznego. O chromie(VI) ani o chromianach nie ma tam nic. Zrzeszenie dostawców szkoleń UKATA prowadzi program nauczania dotyczący świadomości zagrożenia chromem(VI), który podaje spawanie, galwanizację, wytwarzanie pigmentów, odlewnictwo i usuwanie powłok, a izolację pomija. Przedsiębiorstwa, które te prace wykonują, otrzymują swoje materiały branżowe tym samym bez omawianej tu drogi powstawania. [254, 255]

Sytuacja jest tym samym następująca. Mechanizm jest w Zjednoczonym Królestwie nazwany od września 2019 roku, z temperaturą progową i partnerem reakcji, w dokumencie członkowskim zrzeszenia branżowego wytwarzania energii elektrycznej, którego na stronie internetowej tego zrzeszenia nie da się znaleźć. Urząd nie podjął go w żadnej ze swoich publikacji. Brak wskazania urzędowego nie zmienia niczego w obowiązkach, ponieważ zależą one od pojęcia substancji, a nie od listy. [92, 238]

Co z tego wynika dla zakładu w Zjednoczonym Królestwie

Obowiązki zaczynają się przed pracą. Regulation 6(1) zakazuje rozpoczęcia bez odpowiedniej i wystarczającej oceny, a regulation 6(2) litera e podaje konserwację z potencjałem wysokiego narażenia jako odrębny przedmiot oceny. Ocena, która nie rozpatruje drogi powstawania na izolowanych gorących elementach ze stali stopowej z chromem, choć materiały elementów i temperatury pracy są znane, tego wymagania nie spełnia. [122]

Środki mają stałą kolejność. Zbadać należy najpierw zastąpienie według regulation 7(2), następnie ukształtowanie procesów i kontrolę u źródła według regulation 7(3), a dopiero potem środki ochrony indywidualnej. Dla czynników rakotwórczych dochodzą środki regulation 7(5), od hermetyzacji do czyszczenia powierzchni. Należy do tego przy substancji z H350 albo H350i minimalizacja do rozsądnie wykonalnego minimum według regulation 7(7) litera c, która obowiązuje dodatkowo do wartości granicznej. Kto uważa substytucję za niewykonalną, ponosi za to w postępowaniu ciężar dowodu zgodnie z section 40 ustawy. [113, 238, 237]

Przy wartości granicznej należy uwzględnić stan. Rozstrzygająca jest EH40 w wydaniu czwartym 2020 z 0,01 mg/m³ jako wartością średnią ośmiogodzinną, a nie wartość 0,05 mg/m³ z niezaktualizowanego arkusza informacyjnego urzędu. Zachowanie wartości granicznej nie kończy obowiązków, ponieważ regulation 7(7) stawia obok niej minimalizację, a Schedule 2A wymaga uwzględnienia skóry i połknięcia. [240, 238]

Dokumentacja zależy od wielkości zakładu. Od pięciu pracowników istotne wyniki oceny i podjęte kroki należy zapisać według regulation 6(4). Jeżeli mierzono w odniesieniu do osób, zapisy należy utrzymywać dostępne czterdzieści lat. Należy do tego badanie, czy nadzór nad zdrowiem jest otwarty według regulation 11(1) litera b, ponieważ droga przez Schedule 6 dla tego stanu rzeczy nie stoi otwarta. [238]

Szkolenie sięga poza własną załogę. Zgodnie z regulation 12(4) należy objąć każdą osobę, która wykonuje prace w związku z obowiązkami pracodawcy, zatrudnioną albo nie. Należą do tego przedsiębiorstwa izolacyjne, firmy utrzymania ruchu i przedsiębiorcy jednoosobowi działający przy tej samej instalacji. Section 3(1) ustawy zobowiązuje operatora dodatkowo wobec każdego, kto może być dotknięty jego działalnością. [238, 237]

Odpad należy zaklasyfikować przed usunięciem. Zdemontowana izolacja podpada pod wpis zwierciadlany, którego klasyfikacja wymaga badania; próg dla właściwości rakotwórczej leży według WM3 przy 0,1 procent masowych. Należą do tego rozdzielenie według regulation 19 i 20 oraz consignment note według regulation 35 i 36. Pisemny opis według section 34 Environmental Protection Act 1990 musi być trafny. [245, 246, 247]

Na urzędowe nazwanie nie należy czekać. Obowiązki z regulation 2(1), 6 i 7 zależą od właściwości substancji i działają niezależnie od tego, czy urząd wymienia drogę powstawania w publikacji. Reguła ciężaru dowodu z section 40 działa w tym samym kierunku, ponieważ nakłada wykazanie granicy wykonalnego na pracodawcę. Dla wytwarzania energii elektrycznej informacja znajduje się od września 2019 roku we własnym zrzeszeniu branżowym. [238, 237, 92]

38. Załącznik: materiały izolacyjne z tlenkami zasadowymi i miejsca ich zabudowy

Następujące dostępne w handlu materiały izolacyjne zawierają opisane tlenki zasadowe, które mogą wywołać termochemiczne powstawanie in situ opisanych związków chromu(VI). Nie są to przypuszczenia, lecz wnioski wyprowadzone z danych producentów, ostrzeżeń użytkowników i własnych obserwacji w terenie.

Kolumna z podstawą podaje pochodzenie informacji. H oznacza dane producenta lub normy, W ostrzeżenie lub wskazanie użytkownika, F własną obserwację w terenie. Tam, gdzie producent nie publikuje liczb, jest to w tabeli wyraźnie zapisane.

Podane zawartości odnoszą się do analizy tlenkowej materiału izolacyjnego w stanie dostawy. Czy i w jakim zakresie tlenki stają się dostępne na granicy faz, jest przedmiotem rozdziałów od 9 do 12 tej analizy.

Materiały izolacyjne zawierające tlenki wapnia, sodu i dalsze tlenki zasadowe

Materiał i postać handlowa	Udokumentowana zawartość tlenków zasadowych	Podstawa
Szkło E, przędza i tkanina do obwodów drukowanych i lotnictwa	CaO 16 do 25 %, MgO 0 do 5 %, Na_2O i K_2O 0 do 2 %	H [166]
Szkło E, zastosowania ogólne: tkanina, taśma, mata igłowana, roving	CaO i MgO razem 16 do 30 %, tlenki metali alkalicznych 0 do 2 %	H [166]
Szkło E, dane producenta dotyczące włókien tekstylnych i tkanin	CaO 16 do 25 %, Na_2O i K_2O 0 do 1 %, MgO 0 do 5 %	H [167]
Szkło ECR, bezborowa modyfikacja szkła E	brak własnej tabeli tlenków w normie; definiuje ona ECR jedynie jako bezborową modyfikację szkła E. Zestawienie obu rodzajów szkła podaje dla szkła E z borem CaO od 16 do 25 %, dla szkła bezborowego od 17 do 25 %; w bezpośrednim porównaniu w tej samej pracy szkło bezborowe osiągnęło CaO od 22,3 do 22,9 % wobec od 19,55 do 22,35 % dla szkła borokrzemowego	H [166, 168]
Wełna mineralna, wełna skalna i szklana: mata, mata na siatce drucianej, płyta, otulina	Na_2O, K_2O, CaO, MgO i BaO razem powyżej 18 procent masowych; wartość ta jest częścią definicji substancji według załącznika VI, numer indeksowy 650-016-00-2, a nie właściwością partii	H [169]
Wełna AES, definicja substancji podana przez producentów	tlenek wapnia i tlenek magnezu razem 18 do 43 %, dwutlenek krzemu 50 do 82 %	H [170]
Wełna AES, mata (Superwool Plus Blanket)	CaO 26 do 32 %, MgO 3 do 7 %	H [170]
Wełna AES, płyta (Superwool Plus Board)	CaO i MgO razem 31 %	H [170]
Wełna AES, mata (Insulfrax LT)	CaO 27 do 33 %, MgO 2,5 do 6,5 %	H [171]
Wełna AES, mata (Insulfrax 1300 HT)	CaO i MgO razem 21 do 27 %	H [171]
Wełna AES, odmiana krzemianowo-magnezowa (Isofrax)	MgO 18 do 27 %, brak deklarowanego udziału CaO	H [171]
Wełna glinokrzemianowa i włókno ceramiczne (ASW, RCF): mata, płyta, papier, moduł	Na_2O, K_2O, CaO, MgO i BaO razem mniej lub równo 18 procent masowych; wartość rozdzielająca wobec indeksu 650-016-00-2. Karty danych producentów nie podają liczbowo tlenków metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych	H [173, 78, 172]

Materiał i postać handlowa	Udokumentowana zawartość tlenków zasadowych	Podstawa
Krzemian wapnia, płyta i kształtka	CaO 38 do 43 %	H [174]
Krzemian wapnia, otulina i blok	syntetyczny krzemian wapnia co najmniej 90 %; podział na CaO i SiO_2 nie jest publikowany	H [175]
Perlit ekspandowany: zasypka i kształtka	Na_2O 3,7 %, K_2O 5,3 %, CaO 0,5 %, MgO 0,1 %. Analiza pochodzi z perlitu filtracyjnego; dla materiałów izolacyjnych do rurociągów i zbiorników producenci nie publikują analizy tlenkowej	H [176]
Wermikulit ekspandowany: zasypka i płyta	MgO 21,5 do 25,5 %, K_2O 3 do 6 %, CaO 2,0 do 6,0 %; karta danych wymienia dodatkowo Cr_2O_3 z 0,01 do 0,15 %	H [177]
Mata aerogelowa	nie zadeklarowano żadnego związku wapnia ani sodu; powyżej 50 % szkła tekstylnego bez specyfikacji chemicznej. Karta maty klasyfikowanej do 650 °C wymienia włókninę nośną, starsza wersja włókninę szklaną; analizy tlenkowej tego szkła nie ma w żadnej z kart. Maty klasyfikowane do około 650 °C zawierają według własnych obserwacji komponent ze szkła E, dla którego norma podaje CaO od 16 do 25 %	H [178, 179, 166], F
Włókno bazaltowe, tkanina i mata igłowana	producent nie publikuje rozbicia tlenków. Ogólnie dostępne dane dla włókna bazaltowego podają SiO_2 53 %, Al_2O_3 18 %, Fe_2O_3 10 %, CaO 9 %, MgO 5 %, Na_2O 3 %, K_2O 1 % i TiO_2 1 %; opracowanie przeglądowe podaje dla skały bazaltowej CaO 8,59 %, MgO 4,63 %, Na_2O 3,34 %, K_2O 1,46 % i Cr_2O_3 0,06 %	H [180, 181, 182]
Papier z włókna ceramicznego i filc z włókna ceramicznego	spoiwo 2 do 15 % organiczne lub 50 do 70 % nieorganiczne; tożsamość substancji spoiwa nieorganicznego nie jest podana	H [172]
Pasta montażowa do gorących elementów, zawierająca wapń	wodorotlenek wapnia 10 do poniżej 20 procent masowych	H [183]

Dwa wiersze wymagają uwagi. Definicja substancji wełny mineralnej i definicja włókna ceramicznego są rozgraniczone względem siebie tą samą zawartością tlenków: powyżej 18 procent masowych prowadzi do wełny mineralnej, do 18 procent masowych włącznie do włókna ceramicznego. Zawartość tlenków zasadowych nie jest zatem cechą poboczną, lecz cechą odróżniającą obie grupy substancji. A wzór sumaryczny załącznika VI wymienia wyraźnie tlenek sodu, potasu, wapnia, magnezu i baru. [169, 173]

Zastosowania z tymi materiałami izolacyjnymi

Obszar zastosowania	Izolowane elementy, materiał izolacyjny i postać handlowa	Temperatura	Podstawa
Jachty i superjachty	Przewód spalin, kolektor spalin, turbosprężarka w wykonaniu suchym i zawory indykatorowe; mata izolacyjna z nitowaną okładziną z blachy, metaliczna okładzina izolacyjna w konstrukcji kasetowej, zdejmowalne tekstylne osłony izolacyjne. Odcinki zdejmowalne są wyraźnie przewidziane do konserwacji	wymagana temperatura powierzchni poniżej 220 °C; elementy w maszynowni do 750 °C	H [184, 185]

Obszar zastosowania	Izolowane elementy, materiał izolacyjny i postać handlowa	Temperatura	Podstawa
Kontenerowce i statki handlowe, silnik dwusuwowy	Kolektor spalin i przewody spalin; izolacja z pokryciem z blachy cynkowanej	w dokumencie nie podano	H [186]
Kontenerowce i statki handlowe, silnik czterosuwowy	Przewód spalin od wylotu turbosprężarki przez kocioł spalin i tłumik aż do komina, do tego instalacja SCR; poduszki izolacyjne na turbosprężarce, ciągła izolacja od 30 mm grubości z blachą osłonową, izolacja SCR wykonana jako demontowalna	wylot turbiny 390 °C w pracy normalnej, 450 °C w założeniach projektowych, 554 °C w pracy awaryjnej	H [186, 187], W [137]
Statki wycieczkowe	Diesle pomocnicze, przewody spalin i oczyszczanie spalin; te same serie silników i to samo wykonanie izolacji jak przy pracy czterosuwowej w żegludze handlowej, zdejmowalne materace na armaturze	jak silnik czterosuwowy	F
Lokomotywy i pojazdy szynowe	Turbosprężarka spalin, kolektor wylotowy, całe trakty spalin i oczyszczanie spalin; tekstylna kształtka izolacyjna według normy ochrony przeciwpożarowej EN 45545, izolacja integralna z osłoną zewnętrzną z folii ze stali nierdzewnej lub z blachy cienkiej, szyte maty izolacyjne z krzemianem metali ziem alkalicznych, szkłem E lub siliką jako materiałem izolacyjnym oraz z folią ze stali nierdzewnej lub folią na bazie niklu po stronie gorącej, wyraźnie zdejmowalne i wielokrotnego użytku	kształtka do 650 °C; typy mat do 816 °C i do 1149 °C	H [185, 188]
Maszyny budowlane i mobilne maszyny robocze	Turbosprężarka, kolektor, układ wylotowy, moduły filtra cząstek stałych i SCR, izolacja podwozia i osłona cieplna komory silnika; trójwymiarowe kształtki włókniste z osłonami zewnętrznymi z folii ze stali nierdzewnej lub z blachy cienkiej	elementy do 750 °C, obniżenie temperatury powierzchni poniżej 220 °C	H [185]
Elektrociepłownie blokowe i kogeneracja	Układ wylotowy i turbosprężarka spalin silnika gazowego; metaliczna okładzina izolacyjna jako całkowicie zdejmowalne moduły	spaliny 421 °C przy pełnym obciążeniu, 476 °C przy połowie obciążenia	H [189, 185]
Instalacje zasilania rezerwowego i awaryjnego, także w centrach danych	Przewód spalin agregatu z silnikiem Diesla; otuliny z krzemianu wapnia lub z wełny mineralnej, ułożone dwuwarstwowo, z płaszczem, bandażami i drutem wiązałkowym ze stali nierdzewnej 304. Producent zaleca w tym przypadku wyraźnie krzemian wapnia, ponieważ organiczne spoiwo wełny mineralnej wypala się od około 177 °C	od 371 °C do prawie 538 °C	H [190]
Turbiny gazowe i parowe	Kanał spalin, element przejściowy, obudowa turbiny, kocioł odzysknicowy, tłumik i komin; izolacja wewnętrzna za blachami wykładziny ze stali 304 lub 409, elastyczne poduszki izolacyjne, maty izolacyjne z włókien i moduły włókniste w kotle odzysknicowym, materace izolacyjne na obudowie, zdejmowalne i wielokrotnego użytku	obudowa powyżej 500 °C, kanał spalin powyżej 480 °C, kocioł odzysknicowy do 1093 °C	H [191], W [192]

Obszar zastosowania	Izolowane elementy, materiał izolacyjny i postać handlowa	Temperatura	Podstawa
Pojazdy drogowe, samochody ciężarowe i samochody osobowe	Osłony cieplne, kolektory odlewane, układ wylotowy, filtr cząstek stałych, SCR i maty podporowe w katalizatorze; osłona cieplna w konstrukcji kasetowej z blachą osłonową lub folią ze stali nierdzewnej albo z aluminium i z wewnętrznym wkładem izolacyjnym, mata igłowana jako mata podporowa	osłona cieplna do 1100 °C w zależności od materiału; szczytowa temperatura kolektora 1000 °C	H [193, 194, 195, 48]
Piece przemysłowe, kotły, spalarnie odpadów i instalacje na biomasę	Ściany kotłów, kanały spalin i rurociągi; maty z wełny skalnej na siatce drucianej cynkowanej lub ze stali nierdzewnej	do 640 °C, wykonanie ciężkie do 649 °C	H [196]
Instalacje chemiczne i rafinerie	Rurociągi ze stali austenitycznych, armatura i kołnierze; maty na siatce drucianej, otuliny i zdejmowalne kaptury	do 640 °C, otuliny do 650 °C	H [196]

Strona materiałowa jest w tych samych dokumentach podana liczbowo. Stal nierdzewna zaczyna się według europejskiej normy materiałowej od 10,5 procent chromu. Dla kolektora, rury, katalizatora i obudowy tłumika jeden producent podaje materiał ferrytyczny 1.4509 z 17,80 procent chromu i odpornością na utlenianie do 950 °C oraz 1.4521 z 19 procent chromu do 1025 °C; szczytową temperaturę na kolektorze ten sam producent określa na 1000 °C. W kanale spalin turbiny gazowej blachy wykładziny są ze stali 304 lub 409, mocowanie ze stali 304. Na przewodzie spalin agregatu prądotwórczego awaryjnego płaszcz, bandaże i drut wiązałkowy są ze stali 304. [195, 192, 190]

W ten sposób obie strony reakcji opisanej w rozdziale 9 występują obok siebie w tych samych elementach, stal ze stopu chromowego jako źródło chromu i materiał izolacyjny jako nośnik tlenków zasadowych. Tabele nie mówią nic o tym, w jakim zakresie reakcja przebiega w konkretnym przypadku. Mówią, gdzie są spełnione jej warunki.

Dla układów wydechowych silników czterosuwowych istnieje ostrzeżenie producenta. Wärtsilä wymienia w Instruction WS00Q563 pozostałości Cr(VI) na elementach układu wydechowego, na blachach skrzyń izolacyjnych wydechu i na częściach turbosprężarki oraz wskazuje izolację na bazie wapnia i pastę montażową zawierającą wapń jako źródło wapnia od 400 °C. [137]

39. Wniosek

Podstawy i technika izolacyjna

Chromian wapnia i chromian sodu są związkami chromu(VI), które w zasadowo-utleniających warunkach termicznych można wytworzyć celowo. Historyczny opis patentowy i doświadczalne wyniki z granicy faz uzasadniają przewidywalny proces przemiany substancji, który należy uwzględnić przy wyborze materiału i w ocenie ryzyka.

Wobec chemii reakcji publicznie udokumentowanej od 1939 roku, podejścia zapobiegawczego Toshiby z 2010 roku i dowodu na granicy faz z 2015 roku powstaje pytanie, dlaczego droga powstawania przedstawiana jest w informacjach o wyrobach i w ostrzeżeniach do dziś jako otwarta lub niemożliwa do odtworzenia.

Transport w fazie gazowej i powstawanie chromianów zależne od wapnia i sodu wzajemnie się dopełniają. Toshiba bada zapobieganie; zlecenie ECFIA pokazuje, że pytanie było znane w europejskim zrzeszeniu producentów. [11, 26, 35-38]

Pojazdy

Zanieczyszczenie pojazdu dotyczy ponadto obsługi, konserwacji, trwałego usunięcia i kosztów właściciela. Roszczenia z tytułu wad w prawie sprzedaży oraz środki producenta wynikające z prawa bezpieczeństwa oferują w UE własne drogi badania. [22, 23, 46, 47]

Pozostałości ze spalania

Pozostałości ze spalania, w tym popiół rusztowy, faza wyłączania i popiół kremacyjny, rozszerzają ocenę na eksploatację, remont i drogi środowiskowe. Przełożenie udokumentowanej wiedzy na analitykę, ochronę i informację należy sprawdzić. [30-34, 43-45]

Posłowie autora

Stwierdzenie, że tlenek wapnia uczestniczy w powstawaniu rakotwórczych chromianów, brzmi początkowo nieproporcjonalnie. Substancja, która w technice izolacyjnej uznawana jest za oczywisty składnik i nie występuje w żadnym rozpatrywaniu rakotwórczości, miałaby być przyczyną wyniku, który dotyczy całych zasobów instalacji. Kto słyszy to po raz pierwszy, może być sceptyczny. Proces jest jednak od dziesięcioleci opisany termodynamicznie i potwierdzony doświadczalnie, a dowody na to znajdują się w tej analizie.

Mnie samemu nie było w 2019 roku inaczej. Dokumentowałem składy tkanin szklanych, wełn mineralnych i bazaltowych przez dziesięciolecia, a pytania o wapń jako partnera reakcji nigdy nie postawiłem. Żaden z moich dostawców nie potrafił wówczas na nie odpowiedzieć. Dopiero z literatury patentowej, badań granic faz, dokumentów producentów i własnych wyników z pola wynikło, o co chodzi i jaki rozmiar ma ta sprawa.

Praktyczna konsekwencja tego przedstawienia jest znaczna. Materiały izolacyjne zawierające tlenek wapnia są w technice wysokotemperaturowej standardem i leżą na kotłach, turbinach, silnikach, układach wylotu spalin, napędach okrętowych i maszynach budowlanych. Wiarygodnej wielkości liczbowej nie ma, ponieważ zasobu tego nigdy nie ujęto pod kątem powstawania chromianów. Dopóki dotknięty udział nie jest ograniczony, nie da się też ustalić priorytetów.

Rozumiem także powściągliwość, którą dostrzegam u dzisiejszych producentów materiałów izolacyjnych wobec poruszania i komunikowania tej problematyki. I jako wieloletni dostawca mogę sobie wyobrazić dylemat producentów silników i turbin oraz pracujących z nimi zakładów izolacyjnych.

Wiem również, jak w spalarni odpadów, przy module kogeneracyjnym, w eksploatacji elektrowni czy w maszynowni dochodzi do napięć, gdy wprowadza się środki ochronne zmieniające wyćwiczony przebieg pracy. Dotykają one ludzi, którzy swoją pracę wykonywali przez lata bez zastrzeżeń, i stawiają jednocześnie pytanie o narażenie w przeszłości.

Żaden z tych punktów nie zmienia nic w samej sprawie. Nie powinny one odwodzić nas od dalszego dążenia do bezpieczeństwa człowieka i środowiska oraz od wprowadzania koniecznych środków. Już raz, także w omawianych tu obszarach, patrzyliśmy w inną stronę o wiele za długo. Jak zasygnalizowano na początku: niech historia się nie powtórzy.

Markus Sommer

40. Ujawnienie powiązań

Pracuję w izolacjach wysokotemperaturowych od 1988 roku, a od 2019 roku zajmuję się powstawaniem związków chromu(VI) na izolowanych gorących elementach ze stopów chromowych. Hasło Chromatexperten brzmi rozpoznawać, opanowywać, zapobiegać, i opisuje ono także to, w czym uczestniczę. Z tej pracy wyniknęły rozwiązania, przy których współpracowałem, zarówno materiały izolacyjne bez tlenków metali alkalicznych i ziem alkalicznych, jak i środki do dekontaminacji podczas prac sanacyjnych i konserwacyjnych.

Jestem wspólnikiem zarządzającym Kavarmat® Sp. z o.o. Sp.k. w Długołęce i wspólnikiem Cleansulation® Technology B.V. w Almere. Znaki towarowe Kavarmat®, Cleansulation® i VitroSilk® należą do mnie osobiście. Obejmuje to oferty pod adresami kavarmat.com, cleansulation.tech i kavar.shop, w tym wymieniony w rozdziale 26 KavarClean®Redox Powder. Spółki, w których mam udziały, wykonują prace izolacyjne i sanacyjne na instalacjach obciążonych chromianami i podlegają przy tym tym samym obowiązkom, które przedstawiono w niniejszej analizie.

Niniejsza analiza nie jest rekomendacją zakupową i jako taka byłaby bezwartościowa. Wymienia producentów i produkty tam, gdzie przedmiotem opisu są ich własne dokumenty, i mierzy każdą informację tym, co dany dokument dokumentuje. Dla produktów własnych obowiązuje ta sama miara. Tam, gdzie nie ma dowodu skuteczności, jest to w tym miejscu napisane.

Źródła

1. Udy, Marvin J.: Chrome Alloy Making, patent USA 2 176 687; zgłoszenie 22 stycznia 1938, udzielenie 17 października 1939. Istotne miejsca: opis, strony drukowane 2-3; zastrzeżenia 22-26, strona drukowana 7. Kopia patentu Źródło

2. BG ETEM: Mögliche Chrom(VI)-Exposition, ostatnia zmiana 3 sierpnia 2026. Źródło

3. Europejska Agencja Chemikaliów (ECHA): Calcium chromate: ECHA CHEM oraz Sodium chromate: ECHA CHEM; klasyfikację i oznakowanie należy wiążąco sprawdzać według każdorazowo obowiązującej tabeli 3 załącznika VI rozporządzenia CLP. Źródło

4. Walter, M.; Schenkeveld, W. D. C.; Tomatis, M. i in.: The Potential Contribution of Hexavalent Chromium to the Carcinogenicity of Chrysotile Asbestos. Chemical Research in Toxicology 2022, 35, 2335-2347. DOI: 10.1021/acs.chemrestox.2c00314. Przedłożone badanie Źródło

5. Passeron, J.; Maisant, S.; Patrascu, C. i in.: Évaluation par mesures atmosphériques, surfaciques et biologiques de l'exposition professionnelle au chrome VI via une équipe référente en toxicologie en SPST. Références en Santé au Travail, TF 329, wrzesień 2025. Przedłożone badanie Źródło

6. Johns-Manville: historyczna karta wyrobu „Johns-Manville Insulations for Heating and Plumbing Service", z „J-M Thermobestos" jako „calcium silicate insulation" do 1200 °F; przedłożona ilustracja. Uzupełniająco do dzisiejszej klasy wyrobów: Johns Manville Thermo-1200: Calcium Silicate Insulation. Źródło

7. Kelly, George: Insulating and Fireproof Sheeting, patent USA 668 684, zgłoszenie 4 sierpnia 1900, udzielenie 26 lutego 1901. Tekst patentu. Źródło

8. Virta, R. L.: Asbestos: Geology, Mineralogy, Mining, and Uses. U.S. Geological Survey, Open-File Report 02-149, 2002, tabela mieszanin włókien azbestowych z materiałami nieorganicznymi, w tym z uwodnionym krzemianem wapnia. Raport USGS. Źródło

9. Verbinnen, B.; Billen, P.; Van Coninckxloo, M.; Vandecasteele, C.: Heating Temperature Dependence of Cr(III) Oxidation in the Presence of Alkali and Alkaline Earth Salts and Subsequent Cr(VI) Leaching Behavior. Environmental Science & Technology 2013, 47, 5858-5863. DOI: 10.1021/es4001455. Przedłożone badanie Źródło

10. Mao, L.; Gao, B.; Deng, N. i in.: The role of temperature on Cr(VI) formation and reduction during heating of chromium-containing sludge in the presence of CaO. Chemosphere 2015, 138, 197-204. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.05.097. Przedłożone badanie Źródło

11. Sayano, A.; Kanno, H.; Inagaki, S.; Takahashi, M.; Yoshida, M.: The formation of Cr(VI) compound at the interface between metal and heat-insulating material and the approach to prevent the formation by sol-gel process. Journal of the Ceramic Society of Japan 2015, 123, 677-684. DOI: 10.2109/jcersj2.123.677. Przedłożone badanie Źródło

12. Caterpillar: Hexavalent Chromium has been detected in certain Caterpillar Engines, Technical Information Bulletin M0116139-01, 1 czerwca 2020; przedłożone tłumaczenie francuskie. Przedłożony biuletyn

13. Caterpillar Energy Solutions GmbH / Zeppelin: Technisches Rundschreiben 2175/00 DE: Sechswertiges Chrom (Cr6, CrVI), 23 sierpnia 2021. Przedłożone pismo okólne

14. MAN Truck & Bus SE: Service-Mitteilung 8339SM: Auftreten von hexavalenten Chrom-Cr(VI)-Verbindungen im Betrieb, 13 grudnia 2023. Przedłożony komunikat serwisowy

15. Frenzelit GmbH: TechInfo 28: Chromium(VI)-Formation at High Temperature, stan sierpień 2025, V2-ABE-MSK/08.25/de. Przedłożona wersja angielska.

16. Rockwool Technical Insulation: Hinweise zur sicheren Verwendung: ProRox WM Drahtnetzmatten mit Edelstahl-Drahtgeflecht (SW) und/oder Edelstahl-Steppfaden (S), wersja 1, 1 maja 2023. Przedłożona informacja o wyrobie

17. Sullivan, Ralph J.: Air Pollution Aspects of Chromium and its Compounds. Litton Systems dla National Air Pollution Control Administration, US Department of Health, Education, and Welfare, wrzesień 1969; strony drukowane 24-25, punkty 3.4.1 i 3.4.3. Dziś w archiwum EPA. Źródło

18. Dyrektywa 2004/37/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z 29 kwietnia 2004 roku, w brzmieniu zmienionym; artykuł 3 ustępy 2 i 3 (ocena zagrożenia i drogi narażenia). Źródło

19. Techniczne Reguły dla Substancji Niebezpiecznych TRGS 561 (Niemcy), Czynności z rakotwórczymi metalami i ich związkami, wersja z 4 maja 2026; punkty 3.3.4 i 5.9.3 oraz 4.1/4.2. Publikacja urzędowa, odpowiednio kopia urzędowa. Źródło

20. Rinehart, Harry H. / Johns-Manville: Thermal insulation and method of manufacture. US2389460A; zgłoszenie 5 marca 1943, udzielenie 20 listopada 1945; w szczególności zastrzeżenie 5 (wełna skalna i azbest w stosunku około 2:1). Źródło

21. Radabaugh, Noah B.: Plastic compound. US2162387A; zgłoszenie 18 lutego 1937, udzielenie 13 czerwca 1939; receptura i zastrzeżenie 1 (cement wysokotemperaturowy z azbestem, wełną mineralną i krzemianem sodu). Źródło

22. [redacted]: Service Information: Work on component parts conducting exhaust gas with chrome(VI). [redacted], 7 sierpnia 2025. Przedłożona informacja serwisowa, jedna strona.

23. [redacted]: Chromium VI Safety Information. Aftersales Bulletin [redacted], 27 sierpnia 2025, trzy strony. Przedłożona wersja; oznaczenie wewnętrzne SECRET.

24. Rockwool B.V. / Technical Insulation: Safe Use Instruction Sheet: ProRox WM versions with stainless steel mesh and/or stitching wire. Wydanie 1 stycznia 2025, wersja 1.1; punkty 2.3 i 8; porównanie z przedłożoną wersją z 2023 roku. Dostęp 7 października 2026. Źródło

25. [redacted]: Technical Instruction: Cr6-Reduction, [redacted], indeks 1, zatwierdzenie 31 maja 2023; w szczególności rozdział 2 i przegląd adresatów. Przedłożony dokument, siedem stron.

26. Toshiba Corp.: Thermal apparatus structural member, and method of manufacturing the same. JP2011232021A, pierwszeństwo 8 kwietnia 2010, publikacja 17 listopada 2011; opis, stan techniki i podejście zapobiegawcze. Japońska rodzina patentowa; angielskie tłumaczenie maszynowe w Google Patents. Przedłożone tłumaczenie dodatkowo porównane z japońskim oryginałem, w szczególności przykład 1 i przykłady porównawcze. Źródło

27. Morgan Thermal Ceramics: Superwool Technical Manual, Contamination / Pollution Study, strony drukowane 65-68. Oficjalny czterostronicowy wyciąg; nazwa pliku 13_contamination_pollution_study_sept_14.pdf. W wyciągu brak jednoznacznie datowanej publikacji. Dostęp 7 października 2026. Źródło

28. Morgan / U.K. Thermal Ceramics Ltd.: SDS 418, Superwool HT C.T. / HTG VF, ostatnia rewizja 1 czerwca 2025; w szczególności sekcje 1, 3, 10 i 16. Przepisy UE; siedem stron. Dostęp 7 października 2026. Źródło

29. Aspen Aerogels: Pyrogel XTE, niemiecka informacja o wyrobie (AIS), data wydania 2 stycznia 2024; w szczególności sekcja 10. Siedem stron. Dostęp 7 października 2026. Źródło

30. Euro Environmental Ltd.: Managing Chromium VI Exposure in Waste Recycling Incinerators. Niedatowane brytyjskie sprawozdanie z przypadku praktycznego; dostęp 7 października 2026. Źródło

31. Hu, H. i in.: Mechanism of chromium oxidation by alkali and alkaline earth metals during municipal solid waste incineration. Proceedings of the Combustion Institute 35 (2015), 2397-2403. DOI: 10.1016/j.proci.2014.08.029. Przeanalizowano: streszczenie wydawnicze. Źródło

32. Hu, H. i in.: Fate of chromium during thermal treatment of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash. Proceedings of the Combustion Institute 34 (2013). DOI: 10.1016/j.proci.2012.06.181. Przeanalizowano: streszczenie wydawnicze. Źródło

33. Gong i in.: Solidification and Biotoxicity Assessment of Thermally Treated Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) Fly Ash. International Journal of Environmental Research and Public Health 14 (2017), 626. DOI: 10.3390/ijerph14060626. Pełny tekst. Źródło

34. Komisja Europejska / JRC: Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Incineration, 2019, JRC118637. Przeanalizowane urzędowo indeksowane miejsce: wymywanie z popiołu dennego, wyraźne wskazanie hexavalent chromium. Brak pełnego porównania dokumentu. Źródło

35. Tatar, G. i in. / Gannon, P.: XPS Characterization of Aluminosilicate Fibers Post Interaction with Chromium Oxyhydroxide at 100-230°C. Journal of The Electrochemical Society 165 (2018), C624-C632. DOI: 10.1149/2.0801810jes. Przedłożony pełny tekst. Źródło

36. van Leeuwen, T. K. i in.: Reactive Condensation of Cr Vapor on Aluminosilicates Containing Alkaline Oxides. Journal of The Electrochemical Society 171 (2024), 091501, opublikowano 2 września 2024. DOI: 10.1149/1945-7111/ad7061. Przedłożony pełny tekst; metody, tabele I/II i modelowanie przeanalizowane oddzielnie. Źródło

37. van Leeuwen, T. K.: Condensation of Chromium Vapor, Generated in High-Temperature (>800°C) Environments, and Interactions with Aluminosilicate Surfaces. Rozprawa doktorska, Montana State University, maj 2024. Przedłożony pełny tekst; w szczególności strony drukowane iii i 2 (ECFIA, finansowanie i powód badań).

38. Toshiba Corp.: Thermal equipment structure, JP2012220174A; pierwszeństwo 14 kwietnia 2011, publikacja 12 listopada 2012. Przedłożone angielskie tłumaczenie maszynowe. Porównanie fragmentów doświadczalnych z japońską wersją udzieloną JP5774355B2, 9 września 2015. W szczególności przykład 1 i przykład porównawczy 1. Źródło

39. Speer, R. M. i in.: Particulate hexavalent chromium alters microRNAs in human lung cells that target key carcinogenic pathways. Toxicology and Applied Pharmacology 438 (2022), 115890. DOI: 10.1016/j.taap.2022.115890. Przedłożony manuskrypt autorski; doświadczenia z chromianem cynku. Źródło

40. Health and Safety Executive (Wielka Brytania): Waste management: Disposal and energy recovery. Oficjalne wskazówki dotyczące popiołu lotnego i narażenia na pył; dostęp 7 października 2026. Źródło

41. Health and Safety Executive (Wielka Brytania): COSHH: Workplace exposure limits. Wszystkie drogi wchłaniania i minimalizacja przy substancjach rakotwórczych; oficjalna wersja internetowa, dostęp 7 października 2026. Źródło

42. Health and Safety Executive (Wielka Brytania): EH40/2005 Workplace exposure limits, wydanie czwarte 2020; tabela 1 z pozycją „Chromium (VI) compounds (as Cr)", 0,01 mg/m³ jako wartość średnia ośmiogodzinna i 0,025 mg/m³ dla narażenia generowanego przez proces, oraz tabela 2, Biological monitoring guidance values, z chromem w moczu. Źródło

43. Leaching behavior of heat-treated waste ash. Fuel 85(3) (2006), 401-409. DOI: 10.1016/j.fuel.2005.07.016. Przeanalizowano: streszczenie wydawnicze oraz dostępne części Samples, Leaching behavior i Conclusion; popioły denne dwóch komunalnych instalacji z rusztem w Japonii. Brak pełnego porównania z pełnym tekstem. Źródło

44. Haas, J. / Schack-Kirchner, H. / Lang, F.: Evaluierung von Ausmaß und Ursachen einer Schadstofffreisetzung aus Urnen in Bestattungswäldern. Umweltbundesamt TEXTE 142/2019. W szczególności popioły modelowe/ekstrakcja oraz strona 72: kontakt z tlenem, obróbka wtórna w atmosferze obojętnej i odesłanie do Brilla (2002). Źródło

45. Ferreira, M. J. / Almeida, M. F. / Pinto, T.: Influence of temperature and holding time on hexavalent chromium formation during leather combustion. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists 83 (1999), 135-138. Numer w repozytorium Porto: 10216/21130. Przeanalizowano: streszczenie wydawnicze; spalanie resztek skóry. Źródło

46. Dyrektywa (UE) 2019/771 w sprawie niektórych aspektów umów sprzedaży towarów; wersja skonsolidowana z 31 lipca 2026. Art. 7, 10, 13 i 14: bezpieczeństwo, odpowiedzialność i środki naprawcze w sprzedaży konsumenckiej. Przeanalizowano: urzędowo indeksowane miejsca w EUR-Lex; wdrożenie krajowe i konkretne przesłanki roszczeń należy przypisać odrębnie. Źródło

47. Rozporządzenie (UE) 2018/858 w sprawie homologacji i nadzoru rynku pojazdów silnikowych; wersja skonsolidowana z 2 sierpnia 2026. W szczególności art. 13/14: obowiązki producenta, niezgodność i poważne ryzyko. Przeanalizowano: urzędowo indeksowane miejsca w EUR-Lex; brak rozstrzygnięcia w sprawie swoistej dla Cr(VI). Źródło

48. Morgan Advanced Materials / Thermal Ceramics: Superwool Plus Heat Shield, Product Data Sheet, 09/2019, trzy strony. W szczególności strony 1-2: zastosowanie motoryzacyjne, skład tlenkowy, temperatury gorącej powierzchni i przedstawienie bezpieczeństwa włókien; strona 3: europejska tabela dostępności. Źródło

49. Morgan Thermal Ceramics: Heat Shields: Transportation & Industrial Heat Shield, oficjalna strona systemowa, dostęp 7 października 2026. Shell Technology i Integrated Technology: Superwool Plus, obudowa ze stali nierdzewnej i wyraźnie wymienione motoryzacyjne zastosowania na gorących elementach. Źródło

50. Paoletti, Francesca: Behavior of oxyanions forming heavy metals in municipal solid waste incineration. Rozprawa doktorska Uniwersytetu w Stuttgarcie; Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6755, 2002. W szczególności streszczenie s. II i V, s. 39-41, tabela 6.3 (s. 78). Źródło

51. Vehlow, J.; Paoletti, F.; Seifert, H.; Sirini, P.: Behaviour of oxyanions forming heavy metals in waste combustion. WTERT Fall Meeting, Columbia University, Nowy Jork, 7/8 października 2004. Źródło

52. [redacted]: korespondencja producenta do autora w sprawie osadów chromu(VI) na izolacjach spalin, sierpień 2019. Dokument w posiadaniu autora.

53. International Agency for Research on Cancer (IARC): Chromium (VI) Compounds. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 100C: Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts, Lyon 2012; w szczególności rozdziały 4 i 6. Źródło

54. US OSHA: Occupational Exposure to Hexavalent Chromium; Final Rule. Federal Register Vol. 71, No. 39, 28 lutego 2006; ocena ryzyka na podstawie kohort Gibb i in. (2000, Baltimore) oraz Luippold i in. (2003, Painesville). Źródło

55. Levy, L. S.; Martin, P. A.; Bidstrup, P. L.: Investigation of the potential carcinogenicity of a range of chromium containing materials on rat lung. British Journal of Industrial Medicine 43(4) (1986), 243 i nast. Źródło

56. US OSHA: Hexavalent Chromium, Health Effects. Oficjalna wersja internetowa, dostęp 7 października 2026. Źródło

57. California Regional Water Quality Control Board, Lahontan Region: PG&E Hinkley Chromium Cleanup, Frequently Asked Questions, luty 2008. Źródło

58. Safe Work Australia: Workplace exposure limits for airborne contaminants, Changes between WES and WEL; wejście w życie 1 grudnia 2026, zniesienie wartości granicznych dla genotoksycznych czynników rakotwórczych bez wartości progowej. Dostęp 7 października 2026. Źródło

59. European Chemicals Agency (ECHA): propozycja ograniczenia według załącznika XV REACH dla substancji chromu(VI), kwiecień 2025; tutaj według podsumowania CIRS Group. Źródło

60. Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (REACH), artykuł 3 punkt 24, definicja pojęcia „zastosowanie". Źródło

61. EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA): Scientific Opinion on Dietary Reference Values for chromium. EFSA Journal 2014;12(10):3845. Źródło

62. Dyrektywa 2009/148/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z 30 listopada 2009 w sprawie ochrony pracowników przed ryzykiem związanym z narażeniem na działanie azbestu w miejscu pracy; artykuł 2 (aktynolit, amosyt, antofyllit, chryzotyl, krokidolit, tremolit). Źródło

63. Rozporządzenie (WE) nr 1272/2008 (CLP), załącznik VI część 3: indeks 024-017-00-8 (związki chromu(VI) z wyjątkiem chromianu baru i związków wymienionych odrębnie), 024-008-00-9 (chromian wapnia), 024-018-00-3 (chromian sodu). Źródło

64. Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST, Hiszpania): Infocarquim, Cromato de calcio; klasyfikacja zharmonizowana Carc. 1B, H350, H302, H400, H410; indeks 024-008-00-9; nie wymaga zezwolenia. Dostęp 8 października 2026. Źródło

65. INSST: Infocarquim, Cromato de sodio; klasyfikacja zharmonizowana Carc. 1B, Muta. 1B, Repr. 1B, H330, H301, H312, H372, H314, H334, H317, H400, H410; indeks 024-018-00-3; wymaga zezwolenia. Dostęp 8 października 2026. Źródło

66. Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (REACH): artykuł 2 ustęp 2, artykuł 3 punkt 3, artykuł 57 litera a, załącznik XIV pozycja 22 (chromian sodu), załącznik XVII pozycja 6 (włókna azbestowe). Źródło

67. Lista kandydacka substancji wzbudzających szczególnie duże obawy (SVHC), porównana na podstawie zestawienia „REACH SVHC List – 253 Substances"; chromian sodu zawarty, chromian wapnia niezawarty. Dostęp 8 października 2026. Źródło

68. Risk & Policy Analysts (RPA): EU REACH Chromates Restriction Factsheet, wersja 4, kwiecień 2025; mandat i wyłączenie pozycji dotyczących chromianu ołowiu. Źródło

69. Dyrektywa 2008/98/WE w sprawie odpadów, załącznik III (właściwości powodujące, że odpady są niebezpieczne, HP 7, HP 10, HP 11) w brzmieniu rozporządzenia (UE) nr 1357/2014. Źródło

70. Decyzja 2014/955/UE zmieniająca decyzję 2000/532/WE w sprawie wykazu odpadów; kody odpadów 19 01 11* i 19 01 12. Źródło

71. Instytut Ochrony Pracy niemieckiego ustawowego ubezpieczenia wypadkowego (IFA): Chrom(VI)-Verbindungen; drogi wchłaniania, miary oceny według TRGS 910 odniesione do zawartości pierwiastka chromu. Dostęp 8 października 2026. Źródło

72. IFA: Krebserzeugende Gefahrstoffe: Regelungen zum Mutterschutz. Dostęp 8 października 2026. Źródło

73. Ustawa o ochronie macierzyństwa w pracy, w kształceniu zawodowym i na studiach (Mutterschutzgesetz, MuSchG, Niemcy), §§10 i 11. Źródło

74. Latitude Media: Wärtsilä to supply 282 MW onsite power solution for a U.S. data center as AI growth intensifies demand for reliable power, 5 października 2026; 15 silników gazowych Wärtsilä 50SG, uzasadnienie ograniczoną przepustowością sieci. Dostęp 8 października 2026. Źródło

75. Babcock & Wilcox Power Generation Group: Plant Service Bulletin PSB-43A, Refractories, Plastics, Insulation or Textiles Containing Chromium Compounds, oznaczenie w stopce „PSB-43A 3M H 3/94", © The Babcock & Wilcox Company, 1994; pierwsza wersja PSB-43, kwiecień 1990, wskazana tam w części Purpose. Nadal publikowany przez producenta, dostęp 12 października 2026. Źródło

76. European Food Safety Authority, EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies: Scientific Opinion on Dietary Reference Values for chromium. EFSA Journal 2014;12(10):3845. Źródło

77. Morgan Advanced Materials: Safety Data Sheet SDS 257, Ceraform 130, pierwsze wydanie 1 września 1990, wersja z 23 grudnia 2020.

78. Europejska Agencja Chemikaliów ECHA: dossier rejestracyjne Refractories, fibers, aluminosilicate, numer CAS 142844-00-6.

79. Zharmonizowana klasyfikacja tlenku wapnia (CAS 1305-78-8) według rozporządzenia (WE) nr 1272/2008: Skin Irrit. 2 (H315), Eye Dam. 1 (H318), STOT SE 3 (H335); wartość orientacyjna według dyrektywy (UE) 2017/164: 1 mg/m³ (frakcja respirabilna), wartość krótkoterminowa 4 mg/m³.

80. I. C. Freestone: Glass production in Late Antiquity and the Early Islamic period: a geochemical perspective. University College London, UCL Discovery. Źródło

81. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 43: Man-Made Mineral Fibres, rozdział 2 (Production, Use, Occurrence and Analysis). Źródło

82. Owens Corning: People & Products Making History, Owens Corning Milestones. Źródło

83. US Environmental Protection Agency: Method 3060A, Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium, SW-846, Revision 1, grudzień 1996. Źródło

84. NEN 5617:2022, Bepaling van het gehalte aan chroom(VI)-verbindingen in verf en coatings (semikwantitatief).

85. SEEF B.V., Ulvenhout (NL): Kennisbank, materiały dotyczące analityki Cr(VI) w izolacji termicznej i w suchej farbie, dostęp październik 2026. Źródło

86. Dyrektywa (UE) 2017/2398 zmieniająca dyrektywę 2004/37/WE w sprawie ochrony pracowników przed zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub mutagenów podczas pracy; wiążąca wartość graniczna dla związków chromu(VI). Źródło

87. Instytut Ochrony Pracy niemieckiego ustawowego ubezpieczenia wypadkowego (IFA): Chrom(VI)-Verbindungen, miary oceny według TRGS 910 i TRGS 561. Źródło

88. Health and Safety Executive (UK): Chromium and you, INDG346; Workplace Exposure Limit według EH40 i COSHH Regulations 2002. Źródło

89. DFARS 252.223-7008, Prohibition of Hexavalent Chromium; przepisana zgodnie z DFARS 223.7306, wersja po zmianie DFARS z 25 kwietnia 2024. Źródło

90. Defense Federal Acquisition Regulation Supplement: Minimizing the Use of Hexavalent Chromium (sprawa DFARS 2009-D004, RIN 0750-AG35), przepis końcowy z 5 maja 2011, Federal Register tom 76 nr 87; odsyła do memorandum Under Secretary of Defense (Acquisition, Technology and Logistics) z 8 kwietnia 2009. Źródło

91. De Laet, R.; van de Grift, F. (SEEF B.V., Ulvenhout, Niderlandy): WD-40 as a purported Cr(VI) neutralizer: experimental refutation and mechanistic explanation. Publikacja techniczna, wrzesień 2026; protokoły doświadczeń jako dokumentacja wewnętrzna.

92. Energy UK, Londyn: Hexavalent Chromium Safety Bulletin Summary, wrzesień 2019; podsumowanie komunikatów bezpieczeństwa przekazanych brytyjskiej branży wytwarzania energii elektrycznej dla Generation Health and Safety Forum.

93. HarbisonWalker International, Moon Township, Pensylwania: karty charakterystyki PLASTECH RUBY (wersja 02, zmiana 1 kwietnia 2021), AUREX 30 SR (wersja 02, zmiana 29 czerwca 2018), SFG i dziesięć dalszych nazw handlowych (wersja 02, zmiana 22 marca 2021), RUBY (wersja 03, zmiana 17 kwietnia 2020) oraz THERMOLITH (wersja 01, 18 maja 2021); sekcje 3 i 13. Dostęp 11 października 2026. Źródło

94. US Occupational Safety and Health Administration: załącznik D do 29 CFR 1910.1200, Safety Data Sheets; minimalna treść sekcji 2, 7, 10 i 13 oraz tabela D.1. Dostęp 11 października 2026. Źródło

95. Morgan Advanced Materials: Safety Data Sheet SDS 252, Cerachrome Blanket, Cerachrome Bulk, Z-Blok Modules (CR Grade) i inne, zmiana 1 czerwca 2015; sekcje 3 i 10. Dostęp 11 października 2026. Źródło

96. European Industrial Gases Association: Doc 207, Safe operation and maintenance of furnaces insulated with refractory ceramic fibre; definicja klasy substancji o zawartości tlenków metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych nie większej niż 18 procent masowych. Źródło

97. Techniczne Reguły dla Substancji Niebezpiecznych TRGS 519 (Niemcy), Azbest: prace rozbiórkowe, sanacyjne lub konserwacyjne; wersja z 28 lutego 2025 (GMBl 2025 s. 144-145), punkty 2.7, 3.2, od 5.1 do 5.3 oraz od 14.1 do 14.3. Dostęp 13 października 2026. Źródło

98. Instytut Ochrony Pracy niemieckiego ustawowego ubezpieczenia wypadkowego (IFA): informacja o substancji azbest, klasyfikacja zharmonizowana Carc. 1A (H350) i STOT RE 1 (H372); bez klasyfikacji skórnej i środowiskowej. Dostęp 13 października 2026. Źródło

99. Techniczne Reguły dla Substancji Niebezpiecznych TRGS 401 (Niemcy), Zagrożenie przez kontakt ze skórą: ustalanie, ocena, środki; wydanie z października 2022, ostatnia zmiana GMBl 2024 s. 769 z 19 września 2024; rozdział 3.2.3 ustęp 2 i rozdział 4.2 z tabelą 2. Dostęp 13 października 2026. Źródło

100. Instytut Ochrony Pracy niemieckiego ustawowego ubezpieczenia wypadkowego (IFA): czynności z rakotwórczymi substancjami niebezpiecznymi, chrom(VI); drogi wchłaniania przez układ oddechowy i przez skórę, klasyfikacja Skin Sens. 1 (H317), Carc. 1B (H350i), H400 i H410. Dostęp 13 października 2026. Źródło

101. Techniczne Reguły dla Substancji Niebezpiecznych TRGS 910 (Niemcy), załącznik 1: związki chromu(VI), 1 µg/m³ frakcji wdychalnej, współczynnik przekroczenia 8, wskazówka „siehe TRGS 561". Dostęp 13 października 2026. Źródło

102. Stała Komisja Senacka do Badania Szkodliwych dla Zdrowia Substancji Roboczych Niemieckiej Wspólnoty Badawczej: lista wartości MAK i BAT 2026, komunikat 62; pozycja „Chrom(VI)-Verbindungen (einatembare Fraktion)" z Hautres H, Sens Sh, KanzKat 1, KmutKat 2 oraz wymienionymi tam wyłączeniami.

103. Rozporządzenie o substancjach niebezpiecznych (GefStoffV, Niemcy) z 26 listopada 2010, § 22 Wykroczenia; wersja ostatnio zmieniona 17 grudnia 2025. Dostęp 12 października 2026. Źródło

104. Ustawa o chemikaliach (ChemG, Niemcy), § 26 Przepisy o karach pieniężnych, w szczególności ustęp 1 punkt 8 litera b oraz ustęp 3; tekst jednolity z 28 sierpnia 2013, ostatnia zmiana 29 marca 2026. Dostęp 12 października 2026. Źródło

105. Ustawa o chemikaliach (ChemG, Niemcy), § 27 Przepisy karne, ustępy od 1 do 4; tekst jednolity z 28 sierpnia 2013, ostatnia zmiana 29 marca 2026. Dostęp 12 października 2026. Źródło

106. Księga Siódma Kodeksu Socjalnego (SGB VII, Niemcy), § 110 Odpowiedzialność wobec instytucji ubezpieczenia społecznego. Dostęp 12 października 2026. Źródło

107. Kodeks karny (StGB, Niemcy), § 326 Niedozwolone postępowanie z odpadami, ustępy 1 i 5. Dostęp 12 października 2026. Źródło

108. Arbeidsomstandighedenwet (Niderlandy), rozdział 7 Sancties: artykuł 32 Strafbepaling, artykuł 33 Overtredingen, artykuł 34 Hoogte bestuurlijke boete en recidive; wersja obowiązująca od 1 lipca 2026. Dostęp 12 października 2026. Źródło

109. Arbeidsomstandighedenbesluit (Niderlandy), artykuł 4.17 Voorkomen van blootstelling; vervangen; wersja obowiązująca od 1 sierpnia 2026. Dostęp 12 października 2026. Źródło

110. Wet op de economische delicten (Niderlandy), artykuł 1 punkt 1, artykuł 2 ustęp 1 i artykuł 6 ustęp 1; wersja obowiązująca od 1 lipca 2026. Dostęp 12 października 2026. Źródło

111. Wetboek van Strafrecht (Niderlandy), artykuł 23 ustęp 4, kategorie grzywien; kwoty obowiązujące od 1 stycznia 2026. Dostęp 12 października 2026. Źródło

112. Health and Safety at Work etc. Act 1974 (Zjednoczone Królestwo), section 33 Offences i Schedule 3A, mode of trial and maximum penalty. Dostęp 12 października 2026. Źródło

113. The Control of Substances Hazardous to Health Regulations 2002 (SI 2002/2677, Zjednoczone Królestwo), regulation 7, prevention or control of exposure to substances hazardous to health. Dostęp 12 października 2026. Źródło

114. Occupational Safety and Health Act (Stany Zjednoczone), section 17 Penalties; maksymalne kwoty kar administracyjnych dla rozstrzygnięć po 15 stycznia 2026 według danych US Occupational Safety and Health Administration. Dostęp 12 października 2026. Źródło

115. Vattenfall Generation NL: Instructie voorkomen blootstelling aan Chroom(VI); pierwsza wersja 18 lutego 2019, całościowa aktualizacja 29 kwietnia 2024; punkty 1, 5.1 i 5.4 oraz historia wersji.

116. iTanks Live, goszcząc Chroom 6 Informatie Kennis Centrum (CIKC): wydarzenie „Chroom-6 verbindingen onder thermische isolatie", 6 listopada 2025; prezentacje Ecopoint (Chrome-6 Neutralizer PR269 z certyfikatem SEEF B.V., sierpień 2025), Econtras (Isolatiebedrijf C.J. van Waas BV) i Sherwin Williams.

117. Branżowa instytucja ubezpieczenia wypadkowego budownictwa (BG BAU, Niemcy): Chrom(VI)-Verbindungen an Edelstahl; dostęp 13 października 2026. Źródło

118. Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (REACH), załącznik XVII pozycja 47: związki chromu(VI); wartość graniczna 0,0002 procent rozpuszczalnego chromu(VI) w masie suchej cementu. Źródło

119. Kronos Ecochem: Technische Information 6, Chromatreduktion im Zement mit Eisen-II-sulfaten; dozowanie, trwałość i badanie według EN 196-10. Dostęp 13 października 2026. Źródło

120. Rozporządzenie o substancjach niebezpiecznych (GefStoffV, Niemcy) z 26 listopada 2010, § 5a Szczególne obowiązki współdziałania i informowania zlecających czynności przy obiektach budowlanych lub instalacjach technicznych, § 6 ustępy od 2a do 2c oraz ustęp 8, a także § 7 ustęp 1; § 5a wprowadzony rozporządzeniem z 2 grudnia 2024 (BGBl. 2024 I Nr. 384), wersja ostatnio zmieniona 17 grudnia 2025. Dostęp 14 października 2026. Źródło

121. Arbeidsomstandighedenbesluit (Niderlandy), artykuł 4.1b ustęp 2, artykuł 4.2 ustępy 1, 3, 7 i 8 oraz artykuł 4.54a ustęp 1 (Asbestinventarisatie). Dostęp 14 października 2026. Źródło

122. The Control of Substances Hazardous to Health Regulations 2002 (SI 2002/2677, Zjednoczone Królestwo), regulation 6, assessment of the risk to health created by work involving substances hazardous to health. Dostęp 14 października 2026. Źródło

123. The Control of Asbestos Regulations 2012 (SI 2012/632, Zjednoczone Królestwo), regulation 5, identification of the presence of asbestos. Dostęp 14 października 2026. Źródło

124. 29 CFR 1926.1126 (Stany Zjednoczone), Chromium (VI), ustęp (d) Exposure determination, podustępy (d)(1), (d)(2), (d)(2)(vi) i (d)(3). Dostęp 14 października 2026. Źródło

125. 29 CFR 1926.1101 (Stany Zjednoczone), Asbestos; definicja pojęcia „presumed asbestos containing material" w ustępie (b), initial exposure assessment według (f)(2)(i) oraz obowiązki właścicieli budynków i instalacji według (k)(2)(i) i obalenie według (k)(5).

126. Branżowa instytucja ubezpieczenia wypadkowego budownictwa (BG BAU, Niemcy): instrukcja stanowiskowa zgodnie z § 14 niemieckiego rozporządzenia o substancjach niebezpiecznych, „Ausbau chromatbelasteter Dämmstoffe", system informacyjny o substancjach niebezpiecznych WINGIS; niemiecka wersja drukowana z 14 października 2026 i niderlandzka wersja drukowana z 20 września 2026.

127. Eco-Point International BV, Roosendaal (Niderlandy): strona wyrobu Chrome-6 Neutralizer, wersja niemieckojęzyczna; dostęp 14 października 2026. Źródło

128. Niemiecka Wspólnota Badawcza, Stała Komisja Senacka do Badania Szkodliwych dla Zdrowia Substancji Roboczych: uzasadnienie „Chrom(VI)-Verbindungen (einatembare Fraktion)", MAK-Begründungen, 53. dostawa 2012; punkty 1, 2, 4.4.1 oraz punkt dotyczący zawodowych i pozazawodowych możliwości kontaktu.

129. Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses, Francja): Avis w sprawie oceny substancji tlenku chromu(III) (nr WE 215-160-9, nr CAS 1308-38-9) w ramach rozporządzenia REACH, saisine 2019-SA-0070, 28 lipca 2021. Źródło

130. Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (Niemcy), GisChem: karta informacyjna tlenku chromu(III), numer CAS 1308-38-9; wartość dopuszczalna na stanowisku pracy, współczynnik przekroczenia i informacja o klasyfikacji CLP. Dostęp 14 października 2026. Źródło

131. MATinspired B.V. (Niderlandy): strona wyrobu TK20 Chromium-6 Neutralizer. Dostęp 14 października 2026. Źródło

132. MATinspired B.V. (Niderlandy): FAQ TK20 Chromium-6 Neutralizer, pytania od 4.1 do 4.13. Dostęp 14 października 2026. Źródło

133. Niemieckie Ustawowe Ubezpieczenie Wypadkowe: DGUV Regel 112-189, Benutzung von Schutzkleidung (dawniej BGR 189); punkt 6.1 i załącznik 2. Źródło

134. Caterpillar Inc.: 35th Anniversary of the Cat 3500 Series Large Engine; eksploatowany park 190 000 silników i 3 miliardy godzin pracy, 5 września 2016. Źródło

135. Rolls-Royce Power Systems: Rolls-Royce celebrates 25 years of excellence with its mtu Series 2000 and Series 4000; ponad 100 000 sprzedanych silników, 2021. Źródło

136. [redacted] Group Holding: dokument rejestracyjny Form S-1/A złożony w amerykańskiej Komisji Papierów Wartościowych i Giełd SEC, maj 2026; aktywna baza zainstalowana około 44 GW na 31 grudnia 2025. Źródło

137. Wärtsilä Finland Oy, 4-Stroke Engines, Technical Services: Instructions WS00Q563, Exhaust gas system - Risk of hexavalent chromium residue, wydanie 4 z 20 czerwca 2024, zastępuje wydanie 3 z 21 kwietnia 2022, pierwsze wydanie 9 listopada 2020. W szczególności rozdziały od 1 do 6. Przedłożona instrukcja

138. GE Vernova: Aeroderivative and Heavy-Duty Gas Turbines, strona wyrobu; ponad 7000 turbin gazowych, więcej niż 800 GW w ponad 120 krajach. Dostęp 14 października 2026. Źródło

139. Global Energy Monitor: Global Coal Plant Tracker, wersja z lipca 2026; ponad 2200 GW w eksploatacji, próg ujęcia 30 MW. Źródło

140. Global Energy Monitor: Global Oil and Gas Plant Tracker, wersja z sierpnia 2026; 16 559 ujętych bloków. Źródło

141. Konferencja Narodów Zjednoczonych do spraw Handlu i Rozwoju (UNCTAD): Review of Maritime Transport; około 109 000 statków od 100 ton rejestrowych brutto. Źródło

142. Stowarzyszenie Europejskich Producentów Samochodów (ACEA): Vehicles on European roads, styczeń 2026; dane o stanie parku dla Unii Europejskiej i Europy, stan na 2024 rok. Źródło

143. Deutsche Automobil Treuhand (DAT): DAT-Report 2026; 0,35 naprawy na samochód osobowy i rok w roku 2025. Źródło

144. Confederation of European Waste-to-Energy Plants (CEWEP): Waste-to-Energy in Europe in 2022, mapa instalacji; 498 instalacji w eksploatacji. Źródło

145. Waste Management World: Energy from Waste, The State of Waste-to-Energy in the US, 10 maja 2023; 75 instalacji. Źródło

146. Nature Communications: Efficiency hierarchy and optimization of waste incineration in China to balance disposal and energy supply; 975 instalacji z 2151 liniami spalania na koniec roku 2023. Źródło

147. Ministerstwo Środowiska Japonii: Municipal solid waste generation and disposal in FY2024, stan na 31 marca 2025; 991 spalarni, z tego 415 z wytwarzaniem energii elektrycznej. Źródło

148. RS Motor: [redacted] gas engines, typical intervals for preventive maintenance; konserwacje międzyokresowe co 10 000 godzin pracy, remonty przy 30 000 i 60 000 godzin pracy. Dostęp 14 października 2026. Źródło

149. Opis procesu suchej sorpcji w oczyszczaniu spalin spalarni odpadów; sorbenty, miejsca wtrysku, temperatury spalin od 130 do 200 °C oraz nadmiary stechiometryczne. Dostęp 15 października 2026. Źródło

150. Warnecke, R.; Müller, V.; Langer, S.; Wiedl, A.: Direktentschwefelung am Kohlekessel 1 des Gemeinschaftskraftwerks Schweinfurt; 7. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Drezno, październik 2015; wtrysk sorbentów zawierających wapń do komory paleniskowej przy około 900 °C lub do ciągów kotła przy około 350 °C, dawki dozowania od 140 do 375 kg/h. Źródło

151. Ustawa z dnia 26 czerwca 1974 r. – Kodeks pracy (Polska), tekst jednolity Dz.U. z 2025 r. poz. 277; dział dziesiąty rozdział V, art. 220 § 1 i § 3, art. 221, art. 222 § 1 i § 2 w brzmieniu ustawy z dnia 23 maja 2024 r. (Dz.U. poz. 878), obowiązującym od 29 czerwca 2024 r., oraz art. 283 § 1 i § 2 pkt 5 i 7. Dostęp 17 października 2026. Źródło

152. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 grudnia 2004 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych (Polska), tekst jednolity Dz.U. z 2025 r. poz. 836; § 1 pkt 1, § 2, § 3 ust. 1 i ust. 4 do ust. 6, § 4 ust. 1, § 7, § 8 ust. 1 i ust. 2 oraz § 9. Dostęp 17 października 2026. Źródło

153. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 26 lipca 2024 r. w sprawie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym, mutagennym lub reprotoksycznym w środowisku pracy (Polska), Dz.U. z 2024 r. poz. 1126, obowiązujące od 28 lipca 2024 r.; § 3, § 4 ust. 1 do ust. 3, § 5 pkt 3, 4, 7 i 11, § 6 ust. 1 do ust. 3, § 7, § 8, § 9 i § 12 pkt 3 oraz załącznik nr 1 i pozycja 6 załącznika nr 2. Zastąpiło rozporządzenie z dnia 24 lipca 2012 r. (Dz.U. poz. 890). Dostęp 17 października 2026. Źródło

154. Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Polska), Dz.U. 2018 poz. 1286; załącznik nr 1 w brzmieniu załącznika do rozporządzenia z dnia 26 marca 2026 r., Dz.U. z 2026 r. poz. 447, obowiązującym od 2 kwietnia 2026 r., pozycje 120, 444, 502, 582 i 583 oraz przypis 20. Dostęp 17 października 2026. Źródło

155. Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 9 stycznia 2020 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Polska), Dz.U. 2020 poz. 61, obowiązujące od 17 stycznia 2020 r.; § 1 pkt 17 i § 2 ust. 6. Dostęp 17 października 2026. Źródło

156. Broda, A.; Konieczko, K.; Skowroń, J.: Związki chromu(VI) – w przeliczeniu na Cr(VI). Dokumentacja proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego; Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2021, nr 3(109), s. 29–145, DOI 10.54215/PiMOSP/2.109.2021; wydawca Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa; streszczenie s. 29, rozdział o narażeniu s. 51 oraz tabela porównawcza wartości. Dostęp 17 października 2026. Źródło

157. Skowroń, J.; Konieczko, K.: Związki chromu(VI) – w przeliczeniu na Cr(VI). Dokumentacja proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego; Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2016, nr 2(88), s. 15–112, DOI 10.5604/1231868X.1205475; s. 15 o zastosowaniach oraz opis doświadczenia inhalacyjnego z chromianem wapnia. Dostęp 17 października 2026. Źródło

158. Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy: FAKTY: CHROM (VI); polska wersja arkusza informacyjnego Roadmap on Carcinogens, w dokumencie data 13 sierpnia 2018 r., wskazane źródła RIVM, OSHA, IARC i Komisja Europejska; sekcje „Gdzie występują zagrożenia?" i „Więcej informacji na temat substancji". Dostęp 17 października 2026. Źródło

159. Ustawa z dnia 13 kwietnia 2007 r. o Państwowej Inspekcji Pracy (Polska), tekst jednolity Dz.U. z 2024 r. poz. 1712; art. 1, art. 10 ust. 1 pkt 1 oraz art. 11 pkt 1 do 8, w tym pkt 6a. Dostęp 17 października 2026. Źródło

160. Ustawa z dnia 14 marca 1985 r. o Państwowej Inspekcji Sanitarnej (Polska), tekst jednolity Dz.U. z 2024 r. poz. 416; art. 1 pkt 2, art. 4 ust. 1 pkt 5 i pkt 8 oraz art. 27 ust. 1 i ust. 2. Dostęp 17 października 2026. Źródło

161. Ustawa z dnia 19 czerwca 1997 r. o zakazie stosowania wyrobów zawierających azbest (Polska), tekst jednolity Dz.U. z 2025 r. poz. 1708; art. 1 ust. 1 do ust. 3 i art. 7b. Dostęp 17 października 2026. Źródło

162. Rozporządzenie Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 2 kwietnia 2004 r. w sprawie sposobów i warunków bezpiecznego użytkowania i usuwania wyrobów zawierających azbest (Polska), Dz.U. 2004 nr 71 poz. 649, w brzmieniu zmienionym rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 5 sierpnia 2010 r., Dz.U. 2010 nr 162 poz. 1089; § 2 pkt 8, § 4 ust. 1, § 6 ust. 1 pkt 2 i 3, § 6 ust. 2 i ust. 3 oraz § 7 ust. 2 do ust. 4. Tekstu jednolitego nie opublikowano. Dostęp 17 października 2026. Źródło

163. Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Polska), tekst jednolity Dz.U. z 2026 r. poz. 1328; art. 4 ust. 1 do ust. 3, art. 5, art. 6 i art. 7 ust. 1 oraz załącznik nr 4 punkt 3. Dostęp 17 października 2026. Źródło

164. Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów (Polska), Dz.U. 2020 poz. 10; podgrupa 17 06 z kodami 17 06 01*, 17 06 03*, 17 06 04 i 17 06 05*, podgrupa 16 11 z kodami 16 11 01* do 16 11 06, kod 16 09 02* oraz objaśnienia do tabeli, w tym definicje substancji niebezpiecznej i metalu ciężkiego. Dostęp 17 października 2026. Źródło

165. Państwowa Inspekcja Pracy (Polska): porada prawna „Czynniki o działaniu rakotwórczym, mutagennym oraz substancje reprotoksyczne"; przedstawienie obowiązków pracodawcy według art. 222 i art. 229 § 5 Kodeksu pracy oraz dwóch rozporządzeń Ministra Zdrowia. Na stronie nie podano daty publikacji ani aktualizacji. Dostęp 17 października 2026. Źródło

166. ASTM International: ASTM D578/D578M-18, Standard Specification for Glass Fiber Strands; wersja zatwierdzona 1 lipca 2018, opublikowana w sierpniu 2018, DOI 10.1520/D0578-18. Rozdziały od 4.1 do 4.4 z tabelami składu 4.2.1 i 4.2.2 oraz z definicją szkła E-CR w 4.2.4; opracowano na podstawie publicznie dostępnej czterostronicowej próbki do wglądu. Dostęp 17 października 2026. Źródło

167. Insulcon B.V., Insulcon GmbH i Keramab N.V.: Material Safety Datasheet, E-Glass Fibre Textiles, formularz MSDS, obowiązuje od 3 kwietnia 2014, zastępuje wersję z 27 kwietnia 2011; rozdział 3. Dostęp 17 października 2026. Źródło

168. Yu. G. Pauliukevich, L. F. Papko, E. E. Trusova i I. Yu. Kozlovskaya, Białoruski Państwowy Uniwersytet Technologiczny w Mińsku: Comprehensive comparative assessment of technological, physical, chemical and environmental properties of glass for the production of E-glass fiber with boron and without boron, International Symposium on Boron, Nevşehir, od 17 do 19 kwietnia 2019, materiały konferencyjne strony od 503 do 508, tabele składu szkła. Dostęp 18 października 2026. Źródło

169. Deutsche Rockwool GmbH & Co. KG, Gladbeck: informacja o produkcie i zastosowaniu Steinwolle mit hohem Aluminiumoxid- und niedrigem Silikatanteil, 30 maja 2017, uwagi I i II oraz rozdział 3; a także Knauf Insulation: Safety Data Sheet Rock Mineral Wool with ECOSE Technology, KI_DP_201, rewizja 6.0 z 1 września 2023, rozdziały 3 i 16. Oba dokumenty przytaczają definicję substancji z załącznika VI, numer indeksowy 650-016-00-2. Dostęp 17 października 2026. Źródło

170. Morgan Advanced Materials, U.K. Thermal Ceramics Limited: Safety Data Sheet 448, Superwool HT NexGen Castingtip, rewizja 1 czerwca 2025, oraz Safety Data Sheet 204, Aluboard 607 i dalsze, rewizja 30 kwietnia 2024, w obu przypadkach rozdział 3 z definicją substancji wełny z krzemianów metali ziem alkalicznych; Product Data Sheet BL.01, Superwool Plus Blanket, 18 kwietnia 2025, oraz Product Data Sheet SH.30, Superwool Plus Board, 1 stycznia 2025, w obu przypadkach rozdział Chemical Analysis. Dostęp 17 października 2026. Źródło

171. Alkegen, wcześniej Unifrax: karty danych produktu Insulfrax 1300 HT Blanket, Form A-5276, stan 02/2024; Insulfrax LT Blanket, Form A-5182 Revision 2, stan 07/2024; Isofrax 1260C Fiber, Form A-5296, stan 07/2024; w każdym przypadku rozdział Typical Chemical Analysis. Dostęp 17 października 2026. Źródło

172. Morgan Advanced Materials, U.K. Thermal Ceramics Limited: Safety Data Sheets 203 (Cerafiber, Ceraform, Kaowool i dalsze), 401 (Cerapaper, papiery i filce Kaowool) oraz 111 (1260 SD Felt, Cera-Pack, Kaoclad, Moist Felt), w każdym przypadku rewizja 1 czerwca 2025, rozdział 3 ze składem wełny glinokrzemianowej i z udziałami spoiwa. Dostęp 17 października 2026. Źródło

173. Europejska Agencja Chemikaliów, Komitet Państw Członkowskich: Support Document for Identification of Zirconia Aluminosilicate Refractory Ceramic Fibres as a Substance of Very High Concern, przyjęty 9 grudnia 2011; warunek dotyczący składu do pozycji o numerze indeksowym 650-017-00-8 w załączniku VI do rozporządzenia (WE) nr 1272/2008. Dostęp 17 października 2026. Źródło

174. Promat: Technical Data Sheet PROMINA, stan 2017-09, rozdział Chemical analysis. Dostęp 17 października 2026. Źródło

175. Johns Manville: Safety Data Sheet Calcium Silicate Pipe, Block and Board Insulation, nazwy handlowe HP Block Insulation, Thermo-12 Gold i Thermo-1200, wersja 2.2, rewizja 17 czerwca 2019, rozdział 3. Dostęp 17 października 2026. Źródło

176. Imerys: karta danych Harborlite AquaPerl, lipiec 2019, rozdział Chemical Analysis. Dla rozgraniczenia sprawdzono: Johns Manville, Industrial Insulation Data Sheet IND-200, Sproule WR-1200 Perlite Pipe and Block Insulation, stan 10 kwietnia 2025, bez analizy tlenkowej. Dostęp 17 października 2026. Źródło

177. Palabora Copper (Pty) Limited: Vermiculite specifications, Typical Ranges for Major Components oraz Typical Ranges for Minor Components. Dostęp 17 października 2026. Źródło

178. Aspen Aerogels, Inc., Northborough, Massachusetts: Safety Data Sheet Pyrogel XTE, stan 21 grudnia 2023, rozdział 3. Dostęp 17 października 2026. Źródło

179. Aspen Aerogels, Inc., Northborough, Massachusetts: karta produktu Pyrogel XTE, rewizja 4.2, 2023, z najwyższą temperaturą stosowania 1200 °F, czyli 650 °C, oraz wzmianką o włókninie nośnej; obok karta produktu Pyrogel XT, rewizja 4.0, która wymienia włókninę szklaną. Dostęp 18 października 2026. Źródło

180. Kamenny Vek LLC, Dubna: Safety Data Sheet Continuous basalt fiber products, marka Basfiber, rewizja 2 z 25 października 2017, rozdział 3. Dostęp 17 października 2026. Źródło

181. Basalt Fibertec GmbH, Langenthal: Technical Info, skład chemiczny włókien bazaltowych, maj 2021. Dostęp 18 października 2026. Źródło

182. Kunal Singha: A Short Review on Basalt Fiber, International Journal of Textile Science, rocznik 1, zeszyt 4, 2012, strony od 19 do 28, tabela Chemical Composition of Basalt rocks. Dostęp 18 października 2026. Źródło

183. WEICON GmbH & Co. KG, Münster: Safety Data Sheet Anti-Seize High-Tech Assembly Paste, numer produktu 261000, wersja 1.03 z 16 grudnia 2022, rozdział 3; a także Univar Solutions UK Ltd.: Safety Data Sheet Molykote P 37 Antiseize Paste, numer produktu 60535, wersja 1.000 z 14 sierpnia 2022, rozdziały 2.2 i 3. Dostęp 17 października 2026. Źródło

184. Międzynarodowa Organizacja Morska: MSC.1/Circ.1321, Guidelines for measures to prevent fires in engine-rooms and cargo pump-rooms, opublikowano 18 listopada 2009; rozdziały 3.3, 3.4, 5.1.1, 5.1.3, 5.2 i 5.3 oraz część 2 rozdział 2 podrozdziały od 1.1.2 do 1.1.5. Urzędowy przedruk tego samego brzmienia: Maritime and Coastguard Agency, Zjednoczone Królestwo, Marine Information Note 579 (M). Dostęp 17 października 2026. Źródło

185. tmax Group, wcześniej Thermamax: strony zastosowań Marine, Schienenfahrzeuge, Isolierungen für Baumaschinen, Power Generation i Automotive oraz opisy Metallische Isolierverkleidung, Textile Isolierungen i Abgasnachbehandlung; do tego katalog produktów Tmax-DryTec dotyczący izolacji podwozia wokół modułów filtra cząstek stałych i SCR. Na stronach bez daty publikacji. Dostęp 17 października 2026. Źródło

186. MAN Energy Solutions: MAN L32/44 GenSet IMO Tier III, Project Guide Marine, wersja 2.1 z 21 października 2021, rozdziały 2.17, 5.9.2 i 5.10; a także Everllence, wcześniej MAN Energy Solutions: ME Engine description, dokument 199 05 61-7.4, stan 23 czerwca 2025. Dostęp 17 października 2026. Źródło

187. Wärtsilä Finland Oy: Wärtsilä 46F Product Guide, dokument DAAB605814, wydanie 1/2020 z 12 lutego 2020, rozdziały 5.5, 11.3.1 i 11.3.2. Dostęp 17 października 2026. Źródło

188. InsulTech, LLC: Locomotive Insulation Solutions, stan strony 11 lipca 2024, z danymi o rodzajach materiałów izolacyjnych, materiałach strony gorącej i temperaturach pracy; a także strona produktowa T1000, 2000, Custom Removable Insulation Blankets, stan strony 3 czerwca 2024. Dostęp 17 października 2026. Źródło

189. Reference Datasheet TCG 2020 V16 do silnika gazowego MWM TCG 2020 V16, sporządzona 9 lipca 2024 przez wykonawcę instalacji; temperatury spalin przy 100, 75 i 50 procentach obciążenia. Wersja oryginalna producenta silnika nie była dostępna. Dostęp 17 października 2026. Źródło

190. Johns Manville: Industrial Insulation Technical Bulletin IND-TB014, Diesel Generator Exhaust Insulation Selection, sporządzony 23 października 2020; dane o temperaturze spalin, układaniu dwuwarstwowym, płaszczu z blachy i mocowaniu ze stali nierdzewnej 304 oraz o wypalaniu organicznego spoiwa wełny mineralnej od około 177 °C według ASTM C447 rozdział 5.7.2. Dostęp 17 października 2026. Źródło

191. Morgan Advanced Materials, Thermal Ceramics: HRSG Industry Brochure, oznaczenie pliku z 11 listopada 2016; przypisanie produktów do poszczególnych elementów dla komina, tłumika, kanału spalin, palnika dodatkowego, dna i obudowy oraz dane o temperaturze i prędkości gazu w kotle odzysknicowym. Dostęp 17 października 2026. Źródło

192. Olson, Scott; Morales, Kevin: Combustion Turbine Exhaust Ducts, Turbomachinery Magazine, 8 czerwca 2017; dane o blachach wykładziny ze stali 304 i 409, śrubach ze stali 304, grubości izolacji i zmianie temperatury przy rozruchu. Dostęp 17 października 2026. Źródło

193. ElringKlinger AG: Fact Sheet ElroShield M, Thermal and acoustic management for the entire vehicle, Shielding systems by ElringKlinger; dane o materiale warstwy nośnej, wkładzie izolacyjnym i temperaturze pracy. W dokumencie bez daty. Dostęp 17 października 2026. Źródło

194. 3M: Technical Data Sheets 3M Interam Mat Mount 1600HTE, luty 2022, i 3M Interam Mat Mount 1650HTG, lipiec 2025; maty podporowe do katalizatora, filtra cząstek stałych silnika Diesla i izolacji stożka wylotowego, z temperaturami pracy do 1100 °C. Dostęp 17 października 2026. Źródło

195. Aperam: Stainless Steel, The Material of Choice for Manifolds and Catalytic Converters, stan 2020; a także karta danych produktu KARA Ferritic Stainless Steel K41X, FT_K41X_en_web, z 17,80 procent chromu i odpornością na utlenianie do 950 °C. Do dolnej granicy stali nierdzewnych: British Stainless Steel Association według EN 10088-1, co najmniej 10,5 procent chromu. Dostęp 17 października 2026. Źródło

196. Rockwool Technical Insulation: Product Data Sheet ProRox WM 950ES, wydanie 17 lipca 2026, i ProRox WM 970 oraz broszura How to prevent corrosion, Industrial Insulation, rozdział 4 z opisem zastosowania dla ścian kotłów, pieców, kanałów spalin i rurociągów i z danymi o otulinach do 650 °C. Dostęp 17 października 2026. Źródło

197. Rozporządzenie o substancjach niebezpiecznych (GefStoffV, Niemcy) z 26 listopada 2010 (BGBl. I S. 1643, 1644), ostatnio zmienione artykułem 1 rozporządzenia z 17 grudnia 2025 (BGBl. 2025 I Nr. 337); § 2 ustęp 1 punkt 3 i 4, § 2 ustęp 5, § 6 ustęp 1, 3, 5, 8, 11 i 12, § 7 ustęp 3, 4 i 5 oraz § 10 i § 14. Dostęp 17 października 2026. Źródło

198. Rozporządzenie o substancjach niebezpiecznych (GefStoffV, Niemcy), § 5a Szczególne obowiązki współdziałania i informowania podmiotów zlecających czynności przy obiektach budowlanych lub instalacjach technicznych oraz § 6 ustęp od 2a do 2c; § 5a i § 6 ustęp od 2a do 2c wprowadzone artykułem 1 punkt 6 i 7 rozporządzenia z 2 grudnia 2024 (BGBl. 2024 I Nr. 384), obowiązują od 5 grudnia 2024. Dostęp 17 października 2026. Źródło

199. Rozporządzenie o substancjach niebezpiecznych (GefStoffV, Niemcy), § 10a Rejestr narażenia, § 11a ustęp 3, 4 i 4a (azbest) oraz § 19 ustęp od 3 do 6; § 10a wprowadzony artykułem 1 punkt 11 rozporządzenia z 2 grudnia 2024 (BGBl. 2024 I Nr. 384), z jednoczesnym uchyleniem dotychczasowego § 14 ustęp 3 i 4; § 11a ustęp 4a wprowadzony rozporządzeniem z 17 grudnia 2025 (BGBl. 2025 I Nr. 337), obowiązuje od 20 grudnia 2025. Dostęp 17 października 2026. Źródło

200. Techniczne Reguły dla Substancji Niebezpiecznych TRGS 410, Rejestr narażenia przy zagrożeniu substancjami niebezpiecznymi rakotwórczymi, mutagennymi dla komórek rozrodczych lub działającymi szkodliwie na rozrodczość kategorii 1A lub 1B (Niemcy); wydanie wrzesień 2026, GMBl 2026 s. 528-532 z 25 września 2026 [Nr. 23], wersja z 25 września 2026; punkt 3 ustęp 2, 5, 7 i 8, punkt 4 ustęp 1 numer 3, 5, 7 i 10, ustęp 3, 4 i 7 oraz punkt 5 ustęp 1. Dostęp 17 października 2026. Źródło

201. Niemieckie Ustawowe Ubezpieczenie Wypadkowe: Centralna Baza Danych o Narażeniu ZED, strona portalu; informacje o przeniesieniu obowiązku wydania wyciągu i obowiązku archiwizacji oraz o przechowywaniu przez co najmniej 40 lat po ustaniu narażenia. Stanu na stronie nie podano. Dostęp 17 października 2026. Źródło

202. Rozporządzenie o profilaktycznej opiece medycyny pracy (ArbMedVV, Niemcy) z 18 grudnia 2008 (BGBl. I S. 2768), ostatnio zmienione artykułem 1 rozporządzenia z 11 maja 2026 (BGBl. 2026 I Nr. 136); § 4 ustęp 1 i 2, § 5 ustęp 1 oraz załącznik część 1 ustęp 1 punkt 1 (związki chromu VI) i punkt 2 litera i (wełny wysokotemperaturowe) oraz ustęp 2 punkt 1. Dostęp 17 października 2026. Źródło

203. Rozporządzenie o chorobach zawodowych (BKV, Niemcy) z 31 października 1997 (BGBl. I S. 2623), ostatnio zmienione artykułem 1 rozporządzenia z 16 lipca 2026 (BGBl. 2026 I Nr. 210); załącznik nr 1 numer 1103 „choroby wywołane chromem lub jego związkami". Dostęp 17 października 2026. Źródło

204. Ustawa o ochronie pracy (ArbSchG, Niemcy) z 7 sierpnia 1996 (BGBl. I S. 1246), ostatnio zmieniona artykułem 7 ustawy z 22 grudnia 2025 (BGBl. 2025 I Nr. 369); § 21 ustęp 1, 1a i 2, § 22 ustęp 2 i 3, § 25 ustęp 1 i 2 oraz § 26. Dostęp 17 października 2026. Źródło

205. Księga Siódma Kodeksu Socjalnego (SGB VII, Niemcy), § 17 ustęp 1 Nadzór i doradztwo oraz § 19 ustęp 1 i ustęp 2 punkt 5 i 6 Uprawnienia osób nadzorujących. Dostęp 17 października 2026. Źródło

206. Ustawa o chemikaliach (ChemG, Niemcy), tekst jednolity z 28 sierpnia 2013 (BGBl. I S. 3498, 3991), ostatnio zmieniona artykułem 1 ustawy z 29 marca 2026 (BGBl. 2026 I Nr. 86); § 26 ustęp 1 punkt 8 litera b i ustęp 3 oraz § 27 ustęp od 2 do 4. Dostęp 17 października 2026. Źródło

207. Rozporządzenie o katalogu odpadów (AVV, Niemcy) z 10 grudnia 2001 (BGBl. I S. 3379), ostatnio zmienione artykułem 1 rozporządzenia z 30 czerwca 2020 (BGBl. I S. 1533); § 2 ustęp 2, § 3 ustęp 1 i 2, załącznik, wprowadzenie punkt 2.2.1 oraz kody odpadów 16 09 02*, 16 11 03*, 16 11 04, 16 11 05*, 16 11 06, 17 06 03* i 17 06 04. Dostęp 17 października 2026. Źródło

208. Ustawa o gospodarce obiegowej (KrWG, Niemcy) z 24 lutego 2012 (BGBl. I S. 212), ostatnio zmieniona artykułem 17 ustawy z 22 lipca 2026 (BGBl. 2026 I Nr. 224); § 9a ustęp od 1 do 3 zakaz mieszania i postępowanie z odpadami niebezpiecznymi. § 9a nie został objęty zmianami z roku 2026. Dostęp 17 października 2026. Źródło

209. Branżowa instytucja ubezpieczenia wypadkowego gospodarki transportowej, poczty, logistyki i telekomunikacji (BG Verkehr, Niemcy): Mögliche Chrom(VI)-Exposition; warunki powstawania, objęte czynności oraz wskazanie na własne badania dotyczące maszynowni statków i silników samochodowych. Ostatnia aktualizacja 08/2026. Dostęp 17 października 2026. Źródło

210. Branżowa instytucja ubezpieczenia wypadkowego budownictwa (BG BAU, Niemcy): Chrom(VI)-Verbindungen an Edelstahl; rozróżnienie według występowania materiałów izolacji cieplnej zawierających metale alkaliczne i metale ziem alkalicznych oraz wskazanie na wiodącą rolę BG ETEM. Stanu na stronie nie podano. Dostęp 17 października 2026. Źródło

211. Dyrektywa 2004/37/WE w sprawie ochrony pracowników przed zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych, mutagenów lub substancji reprotoksycznych podczas pracy, wersja skonsolidowana 02004L0037 — DE — 08.04.2024 — 007.003; artykuł 1 ustęp 3 i 4, artykuł 2 litera a i c, artykuł 3 ustęp 1, artykuł 4 ustęp 1, artykuł 5 ustęp od 1 do 5, artykuł 6, artykuł 10, artykuł 11, artykuł 12 litera c, artykuł 14 ustęp 1, 4 i 8, artykuł 15 ustęp 1 i 2 oraz załącznik I i załącznik III część A. Dostęp 17 października 2026. Źródło

212. Dyrektywa 89/391/EWG w sprawie wprowadzenia w życie środków w celu poprawy bezpieczeństwa i zdrowia pracowników w miejscu pracy, wersja skonsolidowana 1989L0391 — DE — 11.12.2008 — 003.001; artykuł 6 ustęp od 1 do 3 i 5 oraz artykuł 9 ustęp 1 i 2. Dostęp 17 października 2026. Źródło

213. Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (REACH), wersja skonsolidowana 02006R1907 — DE — 22.06.2026 — 069.001; artykuł 55 i 56 ustęp 1 oraz załącznik XIV pozycje od 10 do 12, od 16 do 22 i od 28 do 31 (substancje chromu(VI)) z kolumnami terminu składania wniosków i daty ostatecznej. Chromianu wapnia w załączniku XIV nie ma. Dostęp 17 października 2026. Źródło

214. Europejska Agencja Chemikaliów (ECHA): komunikat prasowy ECHA/NR/25/11 z 29 kwietnia 2025, ECHA proposes restrictions on chromium(VI) substances to protect health; zakres propozycji, sześć wyłączonych kategorii zastosowań, objęcie chromianu baru oraz rozpoczęcie sześciomiesięcznej konsultacji 18 czerwca 2025. Stan postępowania w październiku 2026 nie jest wykazany. Dostęp 17 października 2026. Źródło

215. Dyrektywa 2008/98/WE w sprawie odpadów, wersja skonsolidowana 02008L0098 — DE — 16.10.2025 — 005.001; artykuł 7 ustęp 1, 2 i 4 oraz artykuł 18 ustęp 1 i 2. Dostęp 17 października 2026. Źródło

216. Decyzja 2000/532/WE w sprawie wykazu odpadów, wersja skonsolidowana 02000D0532 — DE — 06.12.2023 — 003.001, w brzmieniu decyzji 2014/955/UE i decyzji delegowanej (UE) 2023/2581; załącznik punkt 1 i 2 oraz kody odpadów 16 09 02*, od 16 11 01* do 16 11 06, 17 06 01*, 17 06 03*, 17 06 04 i 17 06 05*. Dostęp 17 października 2026. Źródło

217. Komunikat Komisji, Techniczne wytyczne dotyczące klasyfikacji odpadów, 2018/C 124/01, Dz.U. UE C 124 z 9 kwietnia 2018, s. 1; pojęcie wpisów zwierciadlanych oraz załącznik 4 z normą EN 15192 dotyczącą oznaczania chromu sześciowartościowego w materiałach stałych. Dostęp 17 października 2026. Źródło

218. Dyrektywa 2009/148/WE w sprawie ochrony pracowników przed ryzykiem związanym z narażeniem na działanie azbestu w miejscu pracy, wersja skonsolidowana 02009L0148 — DE — 20.12.2023 — 002.002 w brzmieniu dyrektywy (UE) 2023/2668; artykuł 3 ustęp 1 i 2, artykuł 4 ustęp 2, 3 i 5, artykuł 5 ustęp 1, artykuł 11, artykuł 13, artykuł 14 wraz z załącznikiem Ia, artykuł 15 ustęp 1 oraz artykuł 19 ustęp 2 i 3. Dostęp 17 października 2026. Źródło

219. Komisja Europejska: Third study on collecting most recent information for a certain number of substances with the view to analyse the health, socio-economic and environmental impacts in connection with possible amendments of Directive 2004/37/EC, Final Report z 8 lutego 2018, sygnatura VC/2017/0011, ISBN 978-92-76-07993-4, doi:10.2767/042168; sprawozdanie częściowe Chromium(VI) in fumes from welding, plasma cutting and similar processes. Dostęp 17 października 2026. Źródło

220. Arbeidsomstandighedenwet (Niderlandy), BWBR0010346, wersja obowiązująca od 1 lipca 2026; artykuł 3 ustęp 1 i 4, artykuł 5 ustęp 1, 3 i 4, artykuł 8 ustęp 1 i 4, artykuł 24 ustęp 1, artykuł 27, artykuł 28 i artykuł 28a. Dostęp 17 października 2026. Źródło

221. Arbeidsomstandighedenbesluit (Niderlandy), BWBR0008498, wersja obowiązująca od 1 sierpnia 2026; artykuł 1.1 ustęp 5 litera b, artykuł 4.1c, artykuł 4.2 ustęp 7, 8 i 9, artykuł 4.10c ustęp 4 i 5, artykuły od 4.11 do 4.13, artykuł 4.15, artykuł 4.16, artykuły od 4.18 do 4.21, artykuł 9.9b ustęp 1 litera d, artykuł 9.10a ustęp od 1 do 3 i artykuł 9.22. Dostęp 17 października 2026. Źródło

222. Arbeidsomstandighedenregeling (Niderlandy), BWBR0008587, wersja obowiązująca od 27 sierpnia 2026; artykuł 4.19 i 4.20 oraz Bijlage XIII Onderdeel A i B2 z wpisem „Chroom (VI)-verbindingen (als Cr)" i odpowiadającym mu objaśnieniem, do tego artykuł 4.20c (procesy rakotwórcze określone krajowo). Dostęp 17 października 2026. Źródło

223. Regeling van de Minister van Sociale Zaken en Werkgelegenheid z 18 października 2016, 2016-0000222216, tot wijziging van de Arbeidsomstandighedenregeling in verband de wijziging van twee wettelijke grenswaarden in Bijlage XIII (Bisfenol A en Chroom (VI)-verbindingen), Staatscourant 2016, 57792, wydane 2 listopada 2016, obowiązuje od 1 marca 2017; artykuł I litera B i artykuł II oraz Toelichting do artykułu I litera B. Dostęp 17 października 2026. Źródło

224. Ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid (Niderlandy): HERDRUK SZW-lijst met kankerverwekkende stoffen en processen, mutagene of voor de voortplanting giftige stoffen, Staatscourant 2026, 23121, Heruitgave z 9 lipca 2026; część 1 A lista procesów rakotwórczych z dziesięcioma pozycjami, część 1 B z wpisami do związków chromu(VI) wraz z chromianem wapnia i chromianem sodu oraz część 2 i część 3. Dostęp 17 października 2026. Źródło

225. Beleidsregel boeteoplegging arbeidsomstandighedenwetgeving (Niderlandy), BWBR0032326, wersja obowiązująca od 11 lutego 2025; artykuł 1 ustęp 1, 3, 8, 10, 11 i 12 oraz Tarieflijst, Onderdeel Arbobesluit, z wierszami do artykułów 4.1b, 4.1c, 4.2, 4.13, od 4.15 do 4.20 i przypisami 60, 61 i 77. Dostęp 17 października 2026. Źródło

226. Arbeidsomstandighedenbesluit (Niderlandy), BWBR0008498, wersja obowiązująca od 1 sierpnia 2026, Hoofdstuk 4 Afdeling 5 Asbest; artykuł 4.46, artykuł 4.47 ustęp 7 i 8, artykuł 4.47c ustęp 1 i 2, artykuł 4.51a ustęp od 1 do 3, artykuł 4.54a ustęp od 3 do 7 i artykuł 4.54d, do tego Arbeidsomstandighedenregeling artykuł 4.26 i 4.27 do schematów certyfikacji. Dostęp 17 października 2026. Źródło

227. Regeling Europese afvalstoffenlijst (Eural, Niderlandy), BWBR0013546, wersja obowiązująca od 1 stycznia 2024; artykuł 1, 2 i 4 ustęp od 1 do 3. Niderlandzkie nazwy kodów odpadów według Handreiking EURAL, Rijkswaterstaat, Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat, wersja z 31 sierpnia 2019. Odwrócony ciężar dowodu według urzędowego objaśnienia Informatiepunt Leefomgeving. Dostęp 17 października 2026. Źródło

228. Wet milieubeheer (Niderlandy), BWBR0003245, wersja obowiązująca od 1 sierpnia 2026; artykuł 10.38 ustęp 1 i 2, artykuł 10.39 ustęp 1, artykuł 10.40 ustęp 2 i artykuł 10.54 ustęp 1. Artykuł 10.54a utracił moc 1 stycznia 2024; mieszanie odpadów niebezpiecznych w zakładzie wymaga od tego czasu zezwolenia zgodnie z artykułem 3.196 Besluit activiteiten leefomgeving. Dostęp 17 października 2026. Źródło

229. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM, Niderlandy): Chroom-6 op de POMS-locaties van Defensie: gezondheidseffecten en verantwoordelijkheden, raport RIVM 2018-0061, 2018, oraz Onderzoek naar blootstelling aan chroom-6 en arbeidsomstandigheden op Defensielocaties, periode 1970-2015, raport RIVM 2021-0066, 2021; zleceniodawca Paritaire Commissie Chroom-6, pytanie badawcze dotyczące chroom-6-houdende verf of verfstof. Dostęp 17 października 2026. Źródło

230. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM, Niderlandy): Onderzoek naar chroom-6 bij NS/NedTrain in de periode 1970 t/m 2020, raport RIVM 2022-0152, 2022; Publiekssamenvatting o starych warstwach farby oraz o pracach szlifierskich i spawalniczych. Dostęp 17 października 2026. Źródło

231. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM, Niderlandy): Chroom-6 bij het re-integratieproject tROM, raport RIVM 2018-0164, opublikowany w styczniu 2019; prace restauratorskie na pociągach muzealnych w Tilburgu oraz ustalenie dotyczące inwentaryzacji ryzyka z 2005 roku. Dostęp 17 października 2026. Źródło

232. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM, Niderlandy): Inventarisatie van toepassingen van chroom-6 op de werkplek, briefrapport RIVM 2020-0080, 2020; rozdział 4.2.1 o okładzinach ogniotrwałych, tabela przeglądowa w rozdziale 5.2 oraz podsumowanie ze wskazaniem „hier is echter geen informatie over verkregen". Dostęp 17 października 2026. Źródło

233. Regeling uitkering chroom-6 Defensie (Niderlandy), BWBR0040982, wersja obowiązująca od 8 czerwca 2021; Bijlage 2 litera b z wyczerpującym wyliczeniem czynności istotnych dla oceny. Dostęp 17 października 2026. Źródło

234. Arboportaal Ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid (Niderlandy): Wat is chroom-6? oraz Factsheet chroom-6, wersja z 9 czerwca 2020, opublikowana 14 lipca 2020, i Beheersregime chroom-6 en andere gevaarlijke stoffen, Versie 2.0 z 11 kwietnia 2022 z ograniczeniem zakresu zastosowania w przypisie 1. Dostęp 17 października 2026. Źródło

235. Nederlandse Arbeidsinspectie (Niderlandy): strona tematyczna Chroom-6; podane źródła narażenia, wskazanie dotyczące zakresu Beheersregime oraz zdanie „Een negatieve uitslag is echter niet genoeg om te besluiten om géén maatregelen te nemen." Dostęp 17 października 2026. Źródło

236. Beleidsregel arbocatalogi 2019 (Niderlandy), BWBR0042288, wersja obowiązująca od 21 czerwca 2023; Bijlage, wiersz „Installatie- en isolatie" z przepisami objętymi oraz z podanymi substancjami niebezpiecznymi azbestem i pyłem krzemionkowym. Dostęp 17 października 2026. Źródło

237. Health and Safety at Work etc. Act 1974 (c. 37, Zjednoczone Królestwo), wersja „Latest available (revised)"; section 2 ustęp 1 i 2, section 3 ustęp 1 i 2, section 7, section 21 Improvement notices, section 22 Prohibition notices, section 40 Onus of proving limits of what is practicable oraz section 84 Extent. Dostęp 17 października 2026. Źródło

238. The Control of Substances Hazardous to Health Regulations 2002 (SI 2002/2677, Zjednoczone Królestwo), wersja „Latest available (revised)", adnotacja o zakresie E+W+S; regulation 2 ustęp 1 (pojęcia „substance hazardous to health" i „carcinogen"), regulation 6 ustęp 2 i 4, regulation 7 ustęp 4, 5, 7 i 9, regulation 9 ustęp od 1 do 5, regulation 10 ustęp od 1 do 5, regulation 11 ustęp 1, 3 i 5, regulation 12 ustęp 1, 2 i 4 oraz Schedule 1, Schedule 2A, Schedule 4, Schedule 5 i Schedule 6. Dostęp 17 października 2026. Źródło

239. Health and Safety Executive (Wielka Brytania): L5, Control of substances hazardous to health, The Control of Substances Hazardous to Health Regulations 2002 (as amended), Approved Code of Practice and guidance, wydanie szóste 2013, ISBN 978 0 7176 6582 2; ustępy 57, 69 i 87 oraz objaśnienia do Schedule 5 i Schedule 6. Przeszukanie tekstu pod kątem „insulat" nie daje w tym dokumencie trafienia. Dostęp 17 października 2026. Źródło

240. Health and Safety Executive (Wielka Brytania): EH40/2005 Workplace exposure limits, wydanie czwarte 2020, ISBN 9780717667031; uwaga wstępna do zmian, które weszły w życie 17 stycznia 2020, tabela 1 z wpisem „Chromium (VI) compounds (as Cr)", 0,01 mg/m³ jako wartość średnia ośmiogodzinna i 0,025 mg/m³ dla narażenia powstającego w procesie z przypisem 1, uwagi Carc, sen i BMGV. Dostęp 17 października 2026. Źródło

241. Health and Safety Executive (Wielka Brytania) jako GB CLP Agency: The GB mandatory classification and labelling list, opublikowana 17 lutego 2025, ostatnio zaktualizowana 22 września 2025, plik mcl-list.xlsx; wpisy 024-008-00-9 chromian wapnia (Carc. 1B, H350), 024-017-00-8 Chromium (VI) compounds (wpis zbiorczy, H350i) i 024-018-00-3 chromian sodu. Dostęp 17 października 2026. Źródło

242. Health and Safety Executive (Wielka Brytania): The GB CLP Regulation; przejęcie unijnych zharmonizowanych klasyfikacji z brzmieniem „all existing EU harmonised classification and labelling in force on 31 December 2020, are assimilated into Great Britain as GB mandatory classification and labelling (GB MCL)" oraz, dla rozgraniczenia wobec Irlandii Północnej, z brzmieniem „substances and mixtures placed on the market in Northern Ireland are subject to the EU CLP Regulation". Dostęp 17 października 2026. Źródło

243. Health and Safety Executive (Wielka Brytania): UK REACH Authorisation List (Annex XIV), plik authorisation-list-annex-xiv.xlsx, z chromianem sodu pod pozycją 22; UK REACH Candidate List, plik candidate-list.xlsx; Restrictions under REACH, plik list-of-restrictions.xlsx, wersja 1 z 31 marca 2021; oraz komunikat Authorisations of hexavalent chromium compounds (CrVI) o wygaśnięciu 21 września 2024 zezwoleń udzielonych według EU REACH. Chromianu wapnia nie ma ani w Annex XIV, ani na liście kandydackiej. Dostęp 17 października 2026. Źródło

244. The Reporting of Injuries, Diseases and Dangerous Occurrences Regulations 2013 (SI 2013/1471, Zjednoczone Królestwo), wersja „Latest available (revised)"; regulation 8 Occupational diseases, regulation 9 Reportable occupational diseases oraz Schedule 1 część 1 numer 2 i 3. Dostęp 17 października 2026. Źródło

245. The Hazardous Waste (England and Wales) Regulations 2005 (SI 2005/894), wersja „Latest available (revised)"; regulation 4 ustęp 1, regulation 6, regulation 19, regulation 20 ustęp 2 oraz regulation 35 i 36. List of Wastes (England) Regulations 2005 (SI 2005/895) zostały uchylone z dniem 1 lipca 2015 przez SI 2015/1360 regulation 10 litera a; obowiązujące odesłanie do decyzji 2000/532/WE „as amended from time to time" znajduje się od tego czasu w regulation 4 ustęp 1. Obok tego: The Hazardous Waste (Wales) Regulations 2005 (SI 2005/1806) i Special Waste Regulations 1996 (SI 1996/972) w brzmieniu Special Waste Amendment (Scotland) Regulations 2004 (SSI 2004/112). Dostęp 17 października 2026. Źródło

246. Environment Agency, Natural Resources Wales, Scottish Environment Protection Agency i Northern Ireland Environment Agency: Waste Classification, Guidance on the classification and assessment of waste, Technical Guidance WM3, wydanie pierwsze, wersja v1.2.GB z października 2021, LIT 10121; Appendix A z kodami odpadów 16 09 02*, 16 11 i 17 06 oraz Appendix C7 tabela C7.1 z granicznym stężeniem 0,1 procent masowych dla HP 7 przy Carc. 1A i 1B z H350. Dostęp 17 października 2026. Źródło

247. Environmental Protection Act 1990 (c. 43, Zjednoczone Królestwo), section 34 Duty of care etc. as respects waste, wersja „Latest available (revised)". Dostęp 17 października 2026. Źródło

248. The Health and Safety and Nuclear (Fees) Regulations 2022 (SI 2022/1378, Zjednoczone Królestwo), regulation 23 i regulation 24, wraz z regulation 24 ustęp 1 o ograniczeniu do faktycznie powstałych uzasadnionych kosztów i regulation 24 ustęp 13 o wyłączeniu prac wykonywanych na podstawie licencji azbestowej; do tego Health and Safety Executive: HSE fees and charges, current rates, stan na 1 kwietnia 2026, ze stawką 188 funtów za godzinę dla Fee for Intervention. Stawki godzinowej ustalonej ustawowo nie ma. Dostęp 17 października 2026. Źródło

249. Sentencing Council (Anglia i Walia): Health and safety offences, Organisations: Breach of duty of employer towards employees and non-employees, Breach of duty of self-employed to others, Breach of Health and Safety regulations; w mocy od 1 lutego 2016, ostatnio zaktualizowane 5 października 2026; krok 1 i 2 z macierzą ze stopnia winy i kategorii szkody, kategoriami obrotu i łącznymi ramami od 50 funtów do 10 milionów funtów. Dostęp 17 października 2026. Źródło

250. The Control of Asbestos Regulations 2012 (SI 2012/632, Zjednoczone Królestwo), wersja „Latest available (revised)"; regulation 6 ustęp 1 litera b, regulation 7, regulation 8 ustęp od 1 do 4, regulation 9 ustęp 1, regulation 10 ustęp 1 litera a numery od i do xi, regulation 19 ustęp 1 i 4, regulation 20 ustęp 1, 3 i 4 oraz regulation 21 ustęp 1 i 2. Dostęp 17 października 2026. Źródło

251. Health and Safety Executive (Wielka Brytania): HSG248, Asbestos, The Analysts' Guide, wydanie drugie maj 2021 w brzmieniu zmienionym z lipca 2021, ISBN 9780616667079; tabela A5.1 z procedurą zwolnienia w czterech stopniach i kryterium „All air sample results must be <0.010 f/ml for this stage to pass". Dostęp 17 października 2026. Źródło

252. Institute of Occupational Medicine (Zjednoczone Królestwo): Protect your workers from the threat of Chromium VI, arkusz informacyjny bez podania daty, wersji ani sygnatury; podanie „calcium containing insulation systems" oraz stwierdzenie „Cr VI dust can be commonly found on high-temperature insulated parts such as large engines". Daty publikacji z dokumentu nie da się ustalić. Dostęp 17 października 2026. Źródło

253. Energy Institute (Zjednoczone Królestwo): Toolbox, Exposure hazard, hexavalent chromium; opis powstawania na stali nierdzewnej w kontakcie z materiałami zawierającymi tlenek wapnia, takimi jak środki do uszczelniania gwintów albo izolacja, oraz wzrostu przy podwyższonych temperaturach. Materiał jest według informacji tej strony przejęty od Energy Safety Canada, data podana na stronie 3 maja 2023. Dostęp 17 października 2026. Źródło

254. Thermal Insulation Contractors Association (Zjednoczone Królestwo): TICA Technical Resources, przegląd materiałów technicznych; przejrzano 17 października 2026, bez materiału o chromie(VI) ani o chromianach. Źródło

255. UK Asbestos Training Association: OH02 Syllabus, Chromium VI Awareness (Hexavalent Chromium); podane występowania spawanie, galwanizacja, wytwarzanie pigmentów i farb, odlewnictwo, budownictwo i rozbiórka przy powłokach zawierających chrom oraz usuwanie powłok. Izolacja, gorące elementy i turbiny nie są podane. Dostęp 17 października 2026. Źródło

256. Irlandia Północna i Szkocja: The Control of Substances Hazardous to Health Regulations (Northern Ireland) 2003 (SR 2003/34), The Control of Asbestos Regulations (Northern Ireland) 2012 (SR 2012/179), The Reporting of Injuries, Diseases and Dangerous Occurrences Regulations (Northern Ireland) 1997 (SR 1997/455), The Health and Safety at Work (Northern Ireland) Order 1978 (SI 1978/1039 (NI 9)) i The Hazardous Waste Regulations (Northern Ireland) 2005 (SR 2005/300). Dostęp 17 października 2026. Źródło

257. Li, Y.; Qin, C.; Zhang, J.; Lan, Y.; Zhou, L.: Cu(II) Catalytic Reduction of Cr(VI) by Tartaric Acid Under the Irradiation of Simulated Solar Light. Environmental Engineering Science 2014, 31, 447-452. DOI: 10.1089/ees.2013.0407. Dla samego kwasu cytrynowego praca podaje, za Li, C.; Lan, Y.; Deng, B.: Catalysis of manganese(II) on chromium(VI) reduction by citrate, Pedosphere 2007, 17, 318, przereagowanie poniżej 5 procent z 50 µmol/l Cr(VI) przy pH 4,5 w ciągu 22 godzin oraz około 45-krotne przyspieszenie przez mangan(II). Dostęp 18 października 2026. Źródło

258. Yan, B.-Z.; Chen, Z.-F.: Influence of pH on Cr(VI) reduction by organic reducing substances from sugarcane molasses. Applied Water Science 2019, 9, artykuł 61. DOI: 10.1007/s13201-019-0940-x. W szczególności stopnie przereagowania od 99,6 do 99,9 procent przy pH 2,0 i 2,5 oraz od 36,3 do 15,4 procent przy pH od 3,0 do 8,0 w układzie sterylnym. Dostęp 18 października 2026. Źródło

259. VES Systems: Hexavalent Chromium Products, strona produktowa Hex Buster, środek do dekontaminacji powierzchni z chromu(VI), z informacją o skuteczności bez wskazanego laboratorium i bez opublikowanych danych. Dostęp 18 października 2026. Źródło

260. Kavarmat® Sp. z o.o. Sp.k.: strony produktowe KavarClean® Redox Powder & Spray, Kavar.Shop. Dostęp 18 października 2026. Źródło

Historia wersji

Wersja	Data	Zmiana
1.0	październik 2026	Pierwsza wersja
1.1	październik 2026	Rozdział 17 rozszerzony o filmy olejowe i fazy apolarne jako drugą drogę zaniżenia wyniku; rozdział 26 (WD-40) napisany na nowo z wartościami pomiarowymi SEEF B.V. i pochodzeniem tej praktyki z biuletynu Energy UK; chronologia w rozdziale 1 uzupełniona o wpis Energy UK, wrzesień 2019; dwa nowe źródła.
1.2	październik 2026	Rozdział 16 rozszerzony o ustalenie z kart charakterystyki: zdanie HarbisonWalker o przemianie w sekcji 13, składy objętych nim wyrobów ogniotrwałych oraz brak pozycji wapnia w kartach wyrobów włóknistych; cztery nowe źródła.
1.3	październik 2026	Rozdział 26 (neutralizacja) pogłębiony: samo pojęcie, instrukcja robocza Vattenfall Generation NL, ustalenia konferencyjne z 6 listopada 2025 dotyczące Ecopoint i Econtras wraz z certyfikatem SEEF, sformułowanie niemieckiej Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft oraz porównanie z redukcją chromianów w cemencie; rozdział 28 uzupełniony o realia eksploatacyjne i dobór materiału; pięć nowych źródeł.
1.4	październik 2026	Rozdział 25 rozszerzony o podrozdział dotyczący obowiązków przed rozpoczęciem prac (rozpoznanie, ocena ryzyka i zakaz rozpoczęcia według prawa niemieckiego, niderlandzkiego, brytyjskiego i amerykańskiego); rozdział 26 uzupełniony o zestawienie instrukcji roboczej niemieckiej Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft z jej publiczną stroną informacyjną oraz o tożsamość sformułowań ze stroną produktową dostawcy; osiem nowych źródeł.
1.5	październik 2026	Nowy rozdział 27 o chromie(III) jako domniemanym stanie końcowym: tok argumentacji w dokumentach producentów, etapy reakcji według uzasadnienia MAK, brak oznaczania form chemicznych, klasyfikacje według listy MAK i BAT 2026 oraz opinii Anses z 2021, precedens garbowania skór, wniosek o pracy bez odprowadzania cieczy i powrót niezwiązanego chromu(III) na gorący element; rozdział 26 uzupełniony o dostawcę MATinspired i obieg kontrolny wokół testu TK11; kolejne rozdziały przesunięte o jeden numer; pięć nowych źródeł.
1.6	październik 2026	Nowy rozdział 31 o wyborze cytowanych przepisów, z relacją niemieckiej TRGS 561 do dyrektywy 2004/37/WE, czterema poziomami oceny i wynikiem pomiaru na dłoni z francuskiego badania terenowego wraz z pomiarami powietrza, moczu i włókien; nowy rozdział 32 o możliwym rzędzie wielkości, z danymi o zasobach z publicznych informacji producentów, statystyk flot i rejestrów instalacji oraz z szacunkiem rocznej liczby zdarzeń; wniosek przesunięty o dwa numery; szesnaście nowych źródeł.
1.7	październik 2026	Nowy załącznik o materiałach izolacyjnych z tlenkami zasadowymi i miejscach ich zabudowy, umieszczony przed wnioskiem, z dwiema tabelami: dostępne w handlu materiały izolacyjne z udokumentowaną zawartością tlenków wapnia, sodu i innych tlenków zasadowych oraz obszary zastosowań, w których materiały te są zabudowane na gorących elementach ze stali chromowej, od jachtów, kontenerowców i statków wycieczkowych przez lokomotywy, maszyny budowlane i pojazdy drogowe po elektrociepłownie, agregaty rezerwowe, turbiny, piece i instalacje chemiczne; wniosek przesunięty o jeden numer; dwadzieścia osiem nowych źródeł.

Wersja	Data	Zmiana
1.8	październik 2026	Trzy nowe rozdziały przed załącznikiem: obowiązki w Niemczech (pojęcie substancji niebezpiecznej i pracy, rozpoznanie przed rozpoczęciem prac i obowiązek zlecającego według § 5a, substytucja i kolejność środków, wartość 1 µg/m³, rejestr narażenia według § 10a i TRGS 410, profilaktyczna opieka medyczna i choroba zawodowa, nadzór i sankcje, prawo odpadowe oraz różnica wobec trybu azbestowego), obowiązki w Unii Europejskiej (dyrektywa 2004/37/WE, dyrektywa ramowa 89/391/EWG, wiążąca wartość graniczna, rejestr i czterdzieści lat, klasyfikacja, zezwolenia i wniosek o ograniczenie z 2025 r., unijne prawo odpadowe oraz różnica wobec dyrektywy azbestowej) i obowiązki w Niderlandach (Arbeidsomstandighedenbesluit, wartość graniczna 0,001 mg/m³, własna wartość graniczna według artykułu 4.16 ustęp 2, lista i czterdzieści lat, ramy kar pieniężnych i przestępstwo gospodarcze, Eural oraz niderlandzki kompleks chromu-6); załącznik i wniosek przesunięte o trzy numery; czterdzieści nowych źródeł.
1.9	październik 2026	Jeden nowy rozdział przed załącznikiem: obowiązki w Zjednoczonym Królestwie (pojęcie substancji niebezpiecznej w COSHH Regulations 2002 niezależne od klasyfikacji, ocena i utrzymanie ruchu z obowiązkiem dokumentowania dopiero od pięciu pracowników, zapobieganie, zastąpienie i minimalizacja według regulation 7 wraz z ciężarem dowodu według section 40, wartość graniczna 0,01 mg/m³ według EH40 wydanie czwarte 2020 oraz nieaktualna wartość w arkuszu informacyjnym instytucji, pomiary, nadzór nad zdrowiem i czterdzieści lat, szkolenie obejmujące także pracowników innych przedsiębiorstw, nadzór, przestępstwo, zwrot kosztów i obowiązek zgłoszenia, prawo odpadowe według Hazardous Waste Regulations i WM3, GB CLP i UK REACH, różnica wobec trybu azbestowego oraz nazwanie zagadnienia przez Energy UK we wrześniu 2019 r.); załącznik i wniosek przesunięte o jeden numer dalej; dziewiętnaście nowych źródeł.
1.10	październik 2026	Sprostowanie i pogłębienie w zakresie przepisów brytyjskich. Wiersz Zjednoczone Królestwo w rozdziale 18 oraz odpowiednie zdanie w streszczeniu i w przeglądzie podają teraz 0,01 mg/m³ jako wartość średnią ośmiogodzinną i 0,025 mg/m³ dla narażenia generowanego przez proces według EH40/2005, wydanie czwarte 2020; podawana dotąd wartość 0,05 mg/m³ pochodzi z arkusza informacyjnego INDG346, którego instytucja nie zaktualizowała po obniżeniu z 17 stycznia 2020 roku, i jest jako taka oznaczona. Nowe w rozdziale o Zjednoczonym Królestwie: trzy warunki regulation 7(7) połączone spójnikiem „and" wraz z porównaniem z artykułem 5 ustęp 3 dyrektywy 2004/37/WE i z § 10 ustęp 1 niemieckiego rozporządzenia o substancjach niebezpiecznych; ustalenie, że EH40 nie prowadzi dla chromu(VI) oznaczenia skórnego, a adnotacja „sen" dotyczy tam wyłącznie astmy zawodowej; oraz podrozdział o zwrotach wskazujących rodzaj zagrożenia z trzema pozycjami GB mandatory classification and labelling list i ustaleniem, że H317 i H314 nie są wymienione w regulation 7(7) litera c. Cytat z artykułu 5 ustęp 3 w rozdziale o Unii Europejskiej ograniczono do kryterium zmniejszania. Jedno nowe źródło.
1.11	październik 2026	Rozdział 16 rozszerzony o ostrzeżenie Wärtsilä, Instruction WS00Q563 z 9 listopada 2020 w wydaniu 4 z 20 czerwca 2024; rozdział 17 uzupełniony o podrozdział o pobieraniu próbek według miejsca, powierzchni i głębokości; rozdział 26 rozszerzony o roztwór kwasu cytrynowego z biuletynu, zaliczenie kwasu cytrynowego do reduktorów oraz o informację z otoczenia autora; tabela zastosowań uzupełniona o ostrzeżenie producenta; nowy rozdział z ujawnieniem powiązań autora; źródło o dostarczonej mocy elektrowni zastąpione przez Instruction WS00Q563; cztery nowe źródła.
1.7 PL	październik 2026	Wydanie polskie: nowy rozdział 33 o obowiązkach w Polsce (art. 220 § 1, art. 222 § 1 i § 2 oraz art. 283 Kodeksu pracy, rozporządzenie o czynnikach chemicznych, rozporządzenie o czynnikach rakotwórczych z 2024 r. wraz z rejestrami i zgłoszeniem do 15 stycznia, wartość NDS 0,005 mg/m³, Państwowa Inspekcja Pracy i Państwowa Inspekcja Sanitarna, ustawa o odpadach i katalog odpadów, porównanie z trybem azbestowym oraz stan publikacji CIOP i PIP); wniosek przenumerowany na 34; piętnaście nowych źródeł.