



CHROMSPEZIATION IN FEINSTAUB (PM10)

Entwicklung eines Routineverfahrens,
Einfluss des Verkehrs und toxikologische Relevanz

Harald Hagedorfer
Maria Uhl

REPORT
REP-0111

Wien, 2007



Projektleitung

Harald Hagendorfer

AutorInnen

Harald Hagendorfer

Maria Uhl

Daten

Umweltbundesamt

Lektorat

Maria Deweis

Andrea Hanus-Illnar

Satz/Layout

Ute Kutschera

Die Probenahme wurde von der Abteilung Lufthygiene des Umweltbundesamtes, die Analysen im Labor des Umweltbundesamtes durchgeführt.

Weitere Informationen zu Publikationen des Umweltbundesamtes unter: <http://www.umweltbundesamt.at/>

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt GmbH
Spittelauer Lände 5, 1090 Wien/Österreich

Diese Publikation erscheint ausschließlich in elektronischer Form auf <http://www.umweltbundesamt.at/>.

© Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2007

Alle Rechte vorbehalten

ISBN 3-85457-909-8



INHALT

INHALT	3
ZUSAMMENFASSUNG	5
1 EINLEITUNG	7
1.1 Chrom – Vorkommen und Verwendung	7
1.2 Cr(VI) in PM10	8
2 DURCHFÜHRUNG DER BEPROBUNG	9
2.1 Aufgabenstellung	9
2.2 Aufsammlung und Probenvorbereitung	9
2.3 Methodenentwicklung und Bestimmung von Cr(VI)	11
2.3.1 Extraktion	11
2.3.2 Chromatographie	11
2.4 Bestimmung von Gesamtchrom und Antimon	13
2.5 Bestimmung des elementaren Kohlenstoffgehaltes	13
2.6 Qualitätssicherung	13
3 ERGEBNISSE & INTERPRETATION	15
3.1 Cr(VI)	15
3.2 Cr-Gesamt	17
3.3 Korrelation Cr-Gesamt zu Cr(VI)	19
3.4 Korrelation mit Verkehrsmarkern (Sb und EC)	22
4 TOXIKOLOGIE	24
5 DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE	27
5.1 Probenahme	27
5.2 Probenvorbereitung	27
5.3 Methodik	27
5.4 Analysen	28
5.5 Toxikologie	28
6 LITERATUR	29



ZUSAMMENFASSUNG

Erkenntnisse zum Thema Feinstaub sind zunehmend auch ein Thema öffentlichen Interesses. Neben den sehr gut untersuchten Auswirkungen des Feinstaubes auf Mensch und Gesundheit, herrscht über die Zusammensetzung des Feinstaubes, insbesondere hinsichtlich der gesundheitsschädigenden Inhaltsstoffe größtenteils noch Unklarheit.

Es ist bekannt, dass eine Reihe kanzerogener Substanzen im Feinstaub vorhanden sind, über deren Konzentrationen weiß man jedoch nur in Einzelfällen Bescheid. Auch über die Konzentrationen von Chrom und insbesondere des sechswertigen Chroms in der Luft bzw. im Feinstaub ist die Datenlage unzureichend.

Aufgrund dieser Tatsache wurde eine leistungsfähige Methode für die Bestimmung von Cr(VI) in Feinstaub entwickelt. Voraussetzung war die Eingliederung der Methode in den Routinebetrieb (sowohl hinsichtlich Probennahme wie auch Analytik) des Umweltbundesamtes.

Die Probennahme wurde an einem verkehrsnahen Standort (Spittelauer Lände, 1090 Wien) durchgeführt. Die verwendeten Filter wurden nach einem unaufwändigen und in der Literatur beschriebenen Verfahren vorbehandelt. Die Analyse des Cr(VI) wurde mittels Kopplung von HPLC mit ICPMS durchgeführt.

Insgesamt wurde eine Messserie von 28 Tagen mit getrennter Tag- und Nachtaufsammlung (insgesamt 56 Proben) auf den Gehalt von Cr(VI), Cr-Gesamt sowie Antimon (Sb) und elementarem Kohlenstoff (EC) analysiert.

Die in der vorliegenden Studie gemessenen Konzentrationen an Cr(VI) liegen im Bereich von 0,004 bis 0,226 ng/Nm³. Es zeigte sich kein unmittelbarer Zusammenhang des Verkehrsmarkers EC mit den Gehalten an Cr-Gesamt und Cr(VI). Das Auftreten von Sb in Abhängigkeit mit dem Kfz-Verkehr konnte jedoch eindeutig bestätigt werden.

Es kann ausgeschlossen werden, dass die Konzentrationen an der ausgewählten Messstation ein unakzeptierbares Risiko für die Gesundheit aufgrund 6-wertigen Chroms darstellen.



1 EINLEITUNG

Die Wirkung von Luftschadstoffen und hier insbesondere von Feinstaub auf die Gesundheit ist zunehmend ein Thema öffentlichen Interesses. Die wissenschaftliche Literatur zum Thema Feinstaub und Gesundheit wurde von der Weltgesundheitsorganisation (WHO) kritisch evaluiert und die wissenschaftlich eindeutig bewiesenen Fakten wurden zusammengestellt. Die Auswirkungen des Feinstaubes auf die Gesundheit sind beispielsweise häufige Infektionen der oberen Atemwege, Verschlechterung von allergischen und asthmatischen Beschwerden, eine Verringerung der Lungenfunktion, Wirkungen auf das Herz-Kreislauf-System und eine Erhöhung der Gesamtmortalität (WHO 2006).

Auswirkung von Feinstaub auf die Gesundheit

Über die Zusammensetzung des Feinstaubes, insbesondere hinsichtlich der gesundheitsschädigenden Inhaltsstoffe gibt es jedoch Datenlücken. Es ist bekannt, dass eine Reihe kanzerogener Substanzen im Feinstaub vorhanden sind, über deren Konzentrationen weiß man jedoch nur in Einzelfällen Bescheid (UMWELTBUNDESAMT 2007). Eine Reihe von **Schwermetallen** ist im Feinstaub nachweisbar. Für Arsen, Cadmium, Quecksilber und Nickel sind in der 4. Tochterrichtlinie Luft der EU (RL 2004/107/EG) Zielwerte angeführt. Sie sollen zur Vermeidung, Verhinderung oder Verringerung der genannten Schadstoffe führen, um schädliche Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt zu minimieren. Über die Konzentrationen von Chrom in der Luft bzw. im Feinstaub ist die Datenlage unzureichend.

Datenlage ist lückenhaft

1.1 Chrom – Vorkommen und Verwendung

Chrom kommt ubiquitär in der Umwelt vor. Mit einer Konzentration von ca. 100 mg/kg ist Chrom das 21-häufigste Element der Erde (KRAUSKOPF 1967).

Vorkommen von Chrom

Aufgrund der intensiven technologischen Nutzung – es wurden im Jahre 2003 ca. 15 Mio. t Chromit-Erz verarbeitet (ICDA, 2004) – werden große Mengen an Chrom in die Umwelt emittiert. Mehr als 90 % des weltweiten Chrombedarfs verbraucht die Metallindustrie (Legierungen & Stähle, feuerfeste Auskleidungen), 5 % werden für Prozesse wie Ledergerbung, Holzschutz, Pigmentherstellung oder Galvanotechnik verwendet.

Obwohl Chrom in verschiedenen Oxidationsstufen vorkommt, sind nur das dreiwertige [Cr(III)] und das sechswertige [Cr(VI)] Chrom stabil genug, um in der Umwelt gefunden zu werden. In der Natur findet sich Chrom praktisch ausschließlich in Form von Verbindungen der Oxidationsstufe + III, während in der Umwelt auftretende Chrom VI-Verbindungen jedoch weitestgehend anthropogenen Ursprungs sind.

Oxidationsstufen von Chrom

Cr(VI)-Verbindungen weisen nach den vorliegenden Befunden im Vergleich zu Cr(III), welches ein essenzielles Spurenelement für Mensch und Tier ist, eine sehr viel höhere Toxizität auf. Cr(III) wirkt nur bei Aufnahme in höheren Konzentrationen toxisch (siehe Kapitel 4). Insbesondere die krebserzeugende Wirkung von Cr(VI) ist von Bedeutung.

Toxizität der Chromverbindungen

Daten zum Vorkommen der beiden Oxidationsstufen in der Luft, im Feinstaub sowie zur Bioverfügbarkeit sind jedoch kaum vorhanden.



1.2 Cr(VI) in PM10

Die oben erwähnten und in Kapitel 4 näher erläuterten Fakten machen deutlich, dass eine Messung der Chromkonzentration ohne Bestimmung der Oxidationsstufe keine zuverlässige Aussage im Sinne der Toxizität bzw. Wirkung auf Mensch und Umwelt zulässt.

Die Exposition gegenüber dem in toxikologischer Hinsicht weitaus relevanteren Cr(VI) ist aufgrund der sehr guten Infrastruktur im Bereich der Lebensmittel sowie des Trinkwassers auf ein Minimum beschränkt. Im Bereich der Luftqualität gibt es jedoch für Österreich noch keine Daten und somit Handlungsbedarf.

PM10 am aussagekräftigsten

Eine Messung des Staubes unabhängig von der Partikelgröße führt zu nicht verwertbaren Aussagen. Deswegen wurde die Fraktion PM10 gewählt, die bereits sehr gut lungengängig ist und gemeinhin als Feinstaub bezeichnet wird. Da der Verkehr neben Industrie und Hausbrand einer der Hauptverursacher des Feinstaubes ist, wurde als Messstelle ein verkehrsnaher Standort gewählt.

2 DURCHFÜHRUNG DER BEPROBUNG

2.1 Aufgabenstellung

Die Aufgabe war es, eine Routinemethode zur Bestimmung von Cr(VI) in PM10 zu entwickeln. Ein besonderes Augenmerk sollte auf eine kostengünstige und dennoch aussagekräftige Analysenmethode (v. a. Probenahme sowie Probenvorbereitung) gelegt werden. Die Bestimmung von Cr-Gesamt und Cr(VI) sollte mit der ICPMS¹ bzw. Kopplung von HPLC² mit ICPMS erfolgen, um geringe Nachweisgrenzen sowie hohen Probendurchsatz zu gewährleisten. Weiters sollte eine Bestimmung von bereits bekannten Verkehrsmarkern wie Antimon und elementarer Kohlenstoff durchgeführt werden, um die Ergebnisse mit dem Verkehrsaufkommen zu korrelieren.

2.2 Aufsammlung und Probenvorbereitung

Die Aufsammlung wurde an einem verkehrsnahen Standort, direkt vor dem Gebäude des Umweltbundesamtes im 9. Wiener Gemeindebezirk (siehe Abbildung 1), durchgeführt. Es ist anzunehmen, dass die Herkunft eines Großteils der gesammelten Feinstaubfraktion eindeutig dem Verkehr zugeordnet werden kann.

Verkehrsnaher Standort

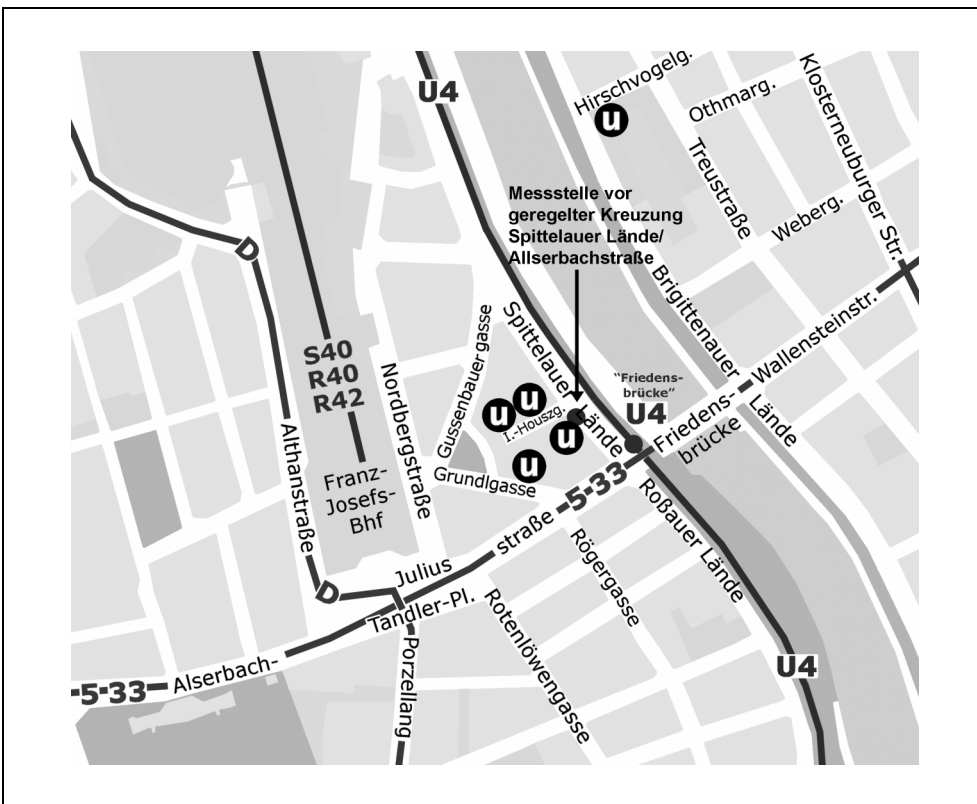


Abbildung 1: Messstelle zur Aufsammlung der PM10-Fraktion.

¹ ICPMS: Induktiv Gekoppeltes Plasma Massenspektrometer

² HPLC: High Performance Liquid Chromatography – Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Die Messstelle befand sich in unmittelbarer Nähe zur U-Bahn Station Friedensbrücke sowie zur geregelten Kreuzung Ecke Spittelauer Lände/Alserbachstraße. An diesem Standort ist an einem Werktag mit einem durchschnittlichen Verkehrsaufkommen von etwa 32.800 Kfz (PKW: 29.256, LNF: 2.428, LKW: 1.112)³ zu rechnen.

Probenahme

Die Probenahme wurde mit einem High-Volume Sammler der Firma Digital (DHA 80, Digital Elektronik AG, Hegnau, Schweiz) durchgeführt. Pro Tag wurden zwei Filter gesammelt, um einen eventuellen Unterschied zwischen Tag und Nacht zu erkennen. Eine bereits im Jahr 2006 vom Umweltbundesamt durchgeführte zeitaufgelöste Messung des elementaren Kohlenstoffs (EC) an diesem Standort (siehe Abbildung 2) zeigt deutlich die Verkehrsspitzen in der Früh (zwischen 5 und 9 Uhr) und am Abend (zwischen 16 und 20 Uhr). Da der Sammler nicht variabel, sondern nur in gleichen Intervallen (z. B. 2 x 12 h oder 3 x 8 h) auf sammeln kann, wurde das Tagesintervall von 6 bis 18 Uhr und das Nachtintervall von 18 bis 6 Uhr gewählt.

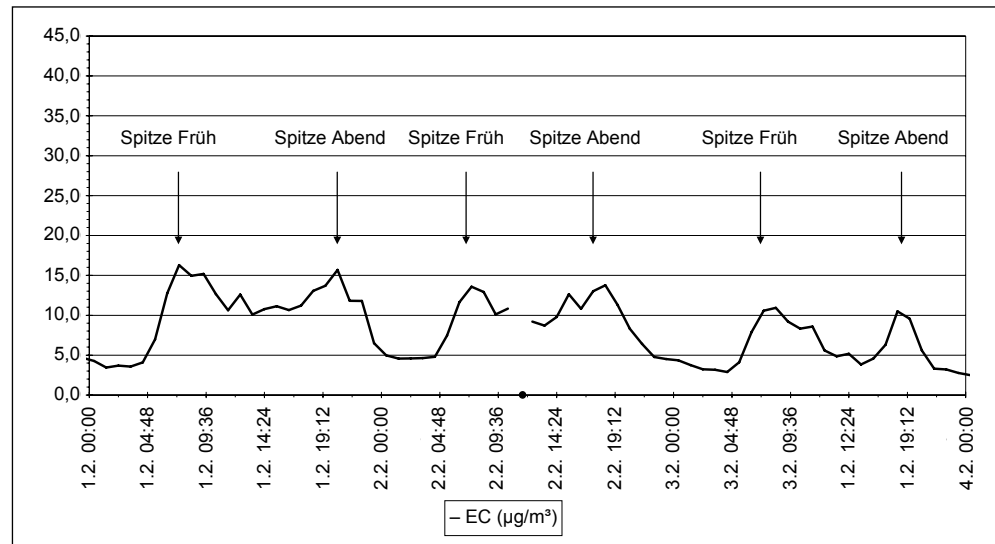


Abbildung 2: Zeitaufgelöste Messung des EC am Standort Spittelauer Lände, Auszug aus dem Zeitraum 1. bis 4. Februar 2006. Daten: Umweltbundesamt.

Die Probenahme erfolgte gemäß DIN EN 12341 im Zeitraum vom 13. Februar 2007 bis 20. März 2007 wobei in der Zeit vom 28. Februar 2007 bis 6. März 2007 nicht aufgesammelt wurde. Als Filter wurden Quarzfilter mit 15 cm Durchmesser und einer Porengröße von 2,2 µm (Whatman QMA Quartz Microfibre Filters, Diameter 15 cm, Whatman International Ltd., Maidstone England) eingesetzt. Die Vorbehandlung der Filter wurde nach einer Methode der CALIFORNIAN ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2002) durchgeführt, die eine Reduktion des Cr(VI) zu Cr(III) bzw. eine Oxidation des Cr(III) zu Cr(VI) während der Probenahme weitgehend vermeiden sollte.

Probenvorbereitung

Um Kontaminationen während der Probenvorbereitung zu vermeiden, wurden Titanstanzen, Kunststoffpinzetten und Kunststoffgefäße aus Polyethylen eingesetzt. Aus dem beladenen Filter wurden acht gleich große, kreisrunde Stücke ausgestanzt. Die Lagerung erfolgte bis zur Untersuchung bei -80 C in verschließbaren Kunststoffbeutel.

³ Quelle: VISUM Verkehrsmodell für Wien, Segment ID 637, Magistratsabteilung 28 der Stadt Wien



2.3 Methodenentwicklung und Bestimmung von Cr(VI)

2.3.1 Extraktion

Die Wahl fiel auf eine von BOIANO et al. (2000) bzw. vom NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (2003) beschriebenen Methode. Dabei wird eine 4 cm-Stanze des Filters in ein verschraubbares 15 mL Polyethylenröhrchen überführt und in 5 mL einer alkalischen Lösung 30 Minuten im Ultraschallbad extrahiert. Danach wird der Überstand durch einen 45 µm-Filter in ein Autosamplergefäß eingebracht und direkt gemessen. Abbildung 5 zeigt ein typisches Chromatogramm eines Filterextrakts.

2.3.2 Chromatographie

Die Bestimmung von Cr(VI) sollte über Anionenaustauschchromatographie und Detektion mittels Induktiv Gekoppelter Plasma Massenspektrometrie (ICPMS) erfolgen. Um einen hohen Probendurchsatz zu erreichen, sollte die chromatographische Methode nicht länger als sechs Minuten in Anspruch nehmen. Weiters sollte die Nachweisgrenze im Bereich von 0,1 µg/L liegen.

Folgende Geräte wurden verwendet:

- ICPMS: Perkin Elmer ELAN DRC II (Perkin Elmer Life And Analytical Sciences, Inc. Massachusetts, USA).
- HPLC: Perkin Elmer LC 200 System bestehend aus Autosampler, Säulenofen und 2 Kanal Pumpe (Perkin Elmer Life And Analytical Sciences, Inc. Massachusetts, USA).
- Säulen: Chromatographische Säule: Dionex AG/AS 7 4 x 250mm (Dionex Corp., Sunnyvale CA, USA).

Folgende chromatographische Bedingungen lagen vor:

- Mobile Phase0.080 molar NH_4NO_3 + 2 % Methanol
- Flussrate2 mL/min
- Temperatur50 °C
- Injektionsvolumen100 µL

In Abbildung 3 ist ein Chromatogramm eines 10 µg/L Cr(VI)-Standards zu sehen.

**Chromatographische
Bedingungen**

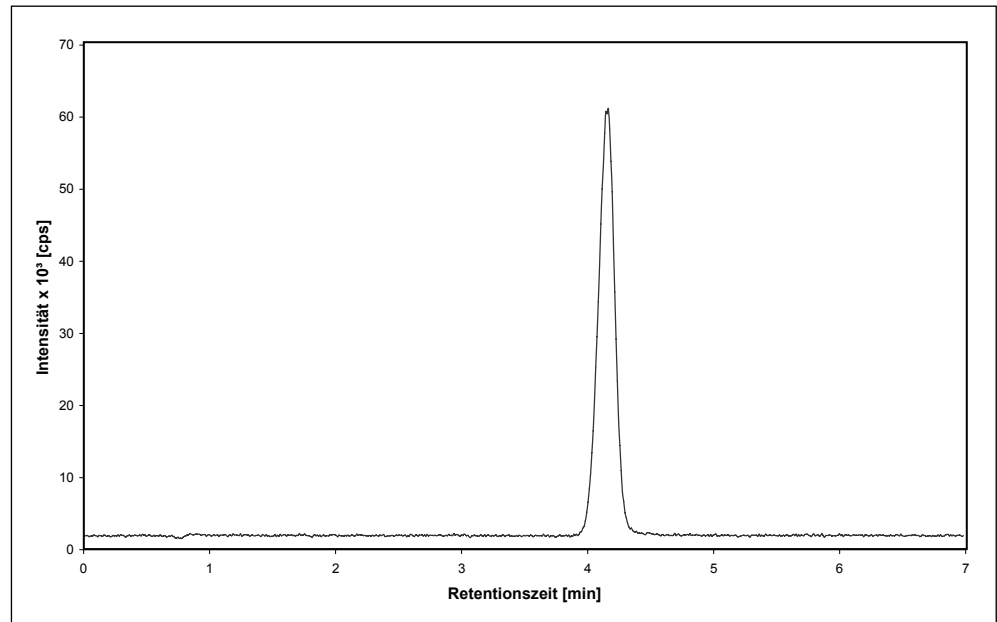


Abbildung 3: Chromatogramm eines 10 µg/l Cr(VI)-Standards in mobiler Phase.

Matrixeffekte

Um einen Einfluss der Matrix auf das Messergebnis zu vermeiden, wurden Untersuchungen von 10 µg/l Cr(VI)-Standards unter Zusatz verschiedener möglicher Matrixanionen mit verschiedenen Konzentrationen erstellt (Cl^- , SO_4^{2-} und PO_4^{3-}). Abbildung 5 zeigt ein Chromatogramm mit 100 mg/l Cl^- , SO_4^{2-} und PO_4^{3-} , wobei eine Abtrennung von Cr(VI) deutlich gegeben ist.

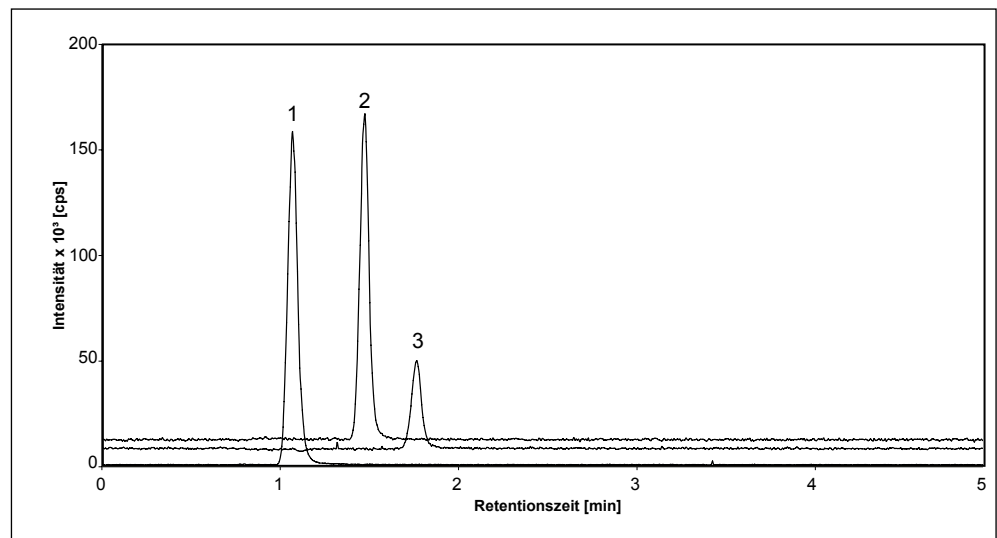


Abbildung 4: Chromatogramm von jeweils 100 mg/l PO_4^{3-} (1), Cl^- (2) und SO_4^{2-} (3).

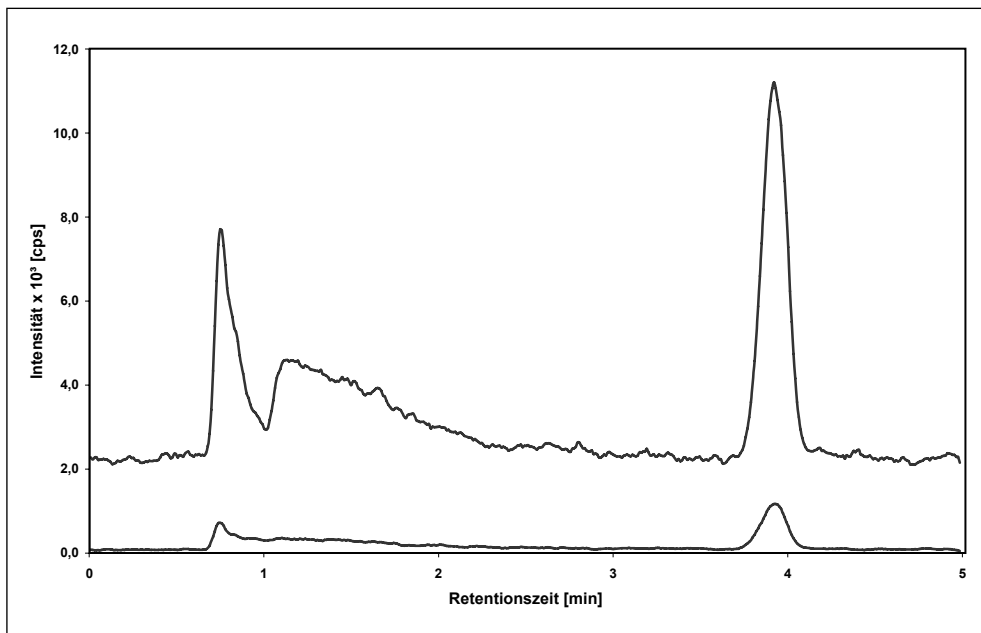


Abbildung 5: Chromatogramm einer Filterprobe (4 cm-Stanze), extrahiert mit 0,05 molarer NH_4SO_4 /0,05 molarer NH_4OH Lösung; $0,085 \text{ ng Cr(VI)/Nm}^3$.

2.4 Bestimmung von Gesamtchrom und Antimon

Der Aufschluss der Filterstanzen erfolgte mittels eines Mikrowellen-unterstützten Druckaufschlusses (ÖNORM EN 14902). Als Aufschlussmedium wurden 6 ml HCl und 2 ml HNO_3 (40 min bei $220 \text{ }^\circ\text{C}$) verwendet.

Die Bestimmung von Gesamtchrom und Antimon erfolgte nach ICP-MS Basisnorm ÖNORM EN ISO 17294-2 (modifiziert).

2.5 Bestimmung des elementaren Kohlenstoffgehaltes

Die Messung des elementaren Kohlenstoffs erfolgte gemäß VDI-Richtlinie 2465, Blatt 1. Hierbei wird mit Hilfe eines Gemisches aus Toluol und Isopropanol (1:1) der Kohlenstoff vom Filter extrahiert und Reste unter Stickstoffatmosphäre thermodesorbiert.

Der danach auf dem Filter verbleibende elementare Kohlenstoff wird bei ca. $700 \text{ }^\circ\text{C}$ in reinem Sauerstoff zu CO_2 verbrannt, welches coulometrisch erfasst wird.

2.6 Qualitätssicherung

Als qualitätssichernde Maßnahmen wurden Doppelbestimmungen, Dotierungen der Mess- und Extraktionslösungen sowie die Bestimmung von zertifizierten Referenzmaterialien durchgeführt.

In Tabelle 1 sind die Wiederfindungen der Referenzmaterialien zu finden.



Tabelle 1: Wiederfindung der verschiedenen Referenzmaterialien für Cr(VI) und Gesamtchrom.

Referenzmaterial	Wiederfindung Cr(VI) [%]	Wiederfindung Cr [%]
BCR 545 Cr(VI) in Welding Dust	94,0	-
NIST 1648 Urban Particulate Matter	-	70 ± 8
NIST 1643 Trace Elements in Water	-	95 ± 8
NIST 1640 Trace Elements in Water	-	101 ± 7

Die Wiederfindung von Cr im NIST 1648 beträgt trotz Mikrowellenaufschluss mit Königswasser im Durchschnitt 70 %. Der Grund dürfte das Vorliegen von Cr_2O_3 oder in silikatisches Material eingebettetes Chrom sein, das mit Königswasser nicht in Lösung zu bringen ist. Die Verwendung von Flusssäure würde den silikatischen Anteil in Lösung bringen, es wurde jedoch davon Abstand genommen. Cr_2O_3 lässt sich nur mittels einer Hochdruckveraschung oder durch Schmelzaufschluss in Lösung bringen, was jedoch einen Aufwand erfordert, der im Routinebetrieb nicht mehr vertretbar ist.

3 ERGEBNISSE UND INTERPRETATION

3.1 Cr(VI)

Tabelle 2 zeigt die Gehalte an Cr(VI) in den PM10-Proben im Zeitraum vom 13. Februar 2007 bis 20. März 2007. Insgesamt wurden 28 Tage (= 56 Proben) zur Auswertung herangezogen. Die Gehalte an Cr(VI) in PM10 bewegen sich durchgehend im Bereich von einigen pg/Nm^3 (1 ng = 1.000 pg). Bei neun Proben lag der Gehalt unter der Bestimmungsgrenze, bei einer Probe unter der Nachweisgrenze.

Abbildung 6 zeigt den Verlauf der Cr(VI)-Gehalte in einem Zeitraum von 28 Tagen. Die Unterschiede der Gehalte zwischen Tag- und Nachtaufsammlung lassen sich teilweise recht gut erkennen, wobei die höchsten Gehalte im ersten Drittel der Aufsammlung zu finden sind.

Tabelle 2: Ergebnisse der Cr(VI) Bestimmung in Feinstaub-Filter in pg/Nm^3 .

Filternummer	Probenahmedatum	Gehalt Cr(VI) [ng/Nm^3]
	Nachweisgrenze	0,017
	Bestimmungsgrenze	0,043
1	13.02.2007 Nacht	0,075
2	13.02.2007 Tag	0,068
3	14.02.2007 Nacht	0,127
4	14.02.2007 Tag	0,151
5	15.02.2007 Nacht	0,088
6	15.02.2007 Tag	0,106
7	16.02.2007 Nacht	0,106
8	16.02.2007 Tag	0,117
9	17.02.2007 Nacht	0,090
10	17.02.2007 Tag	0,099
11	18.02.2007 Nacht	0,085
12	18.02.2007 Tag	0,118
13	19.02.2007 Nacht	0,149
14	19.02.2007 Tag	0,226
15	21.02.2007 Nacht	0,050
16	21.02.2007 Tag	< BG
17	22.02.2007 Nacht	0,078
18	22.02.2007 Tag	0,052
19	23.02.2007 Nacht	< BG
20	23.02.2007 Tag	0,105
21	24.02.2007 Nacht	n.n.
22	24.02.2007 Tag	0,066
23	25.02.2007 Nacht	0,097
24	25.02.2007 Tag	< BG
25	26.02.2007 Nacht	0,054
26	26.02.2007 Tag	0,064



Filternummer	Probenahmedatum	Gehalt Cr(VI) [ng/Nm ³]
27	27.02.2007 Nacht	0,093
28	27.02.2007 Tag	0,079
29	07.03.2007 Nacht	0,053
30	07.03.2007 Tag	0,095
31	08.03.2007 Nacht	0,090
32	08.03.2007 Tag	0,045
33	09.03.2007 Nacht	0,046
34	09.03.2007 Tag	0,078
35	10.03.2007 Nacht	0,103
36	10.03.2007 Tag	0,063
37	11.03.2007 Nacht	0,084
38	11.03.2007 Tag	0,085
39	12.03.2007 Nacht	0,113
40	12.03.2007 Tag	0,122
41	13.03.2007 Nacht	0,061
42	13.03.2007 Tag	0,092
43	14.03.2007 Nacht	0,046
44	14.03.2007 Tag	< BG
45	15.03.2007 Nacht	< BG
46	15.03.2007 Tag	0,040
47	16.03.2007 Nacht	0,049
48	16.03.2007 Tag	0,043
49	17.03.2007 Nacht	0,050
50	17.03.2007 Tag	0,091
51	18.03.2007 Nacht	< BG
52	18.03.2007 Tag	< BG
53	19.03.2007 Nacht	< BG
54	19.03.2007 Tag	< BG
55	20.03.2007 Nacht	0,069
56	20.03.2007 Tag	0,080
Mittelwert		0,086
Median		0,084
Maximum		0,226
Minimum		0,040

BG: Bestimmungsgrenze

n.n: nicht nachweisbar

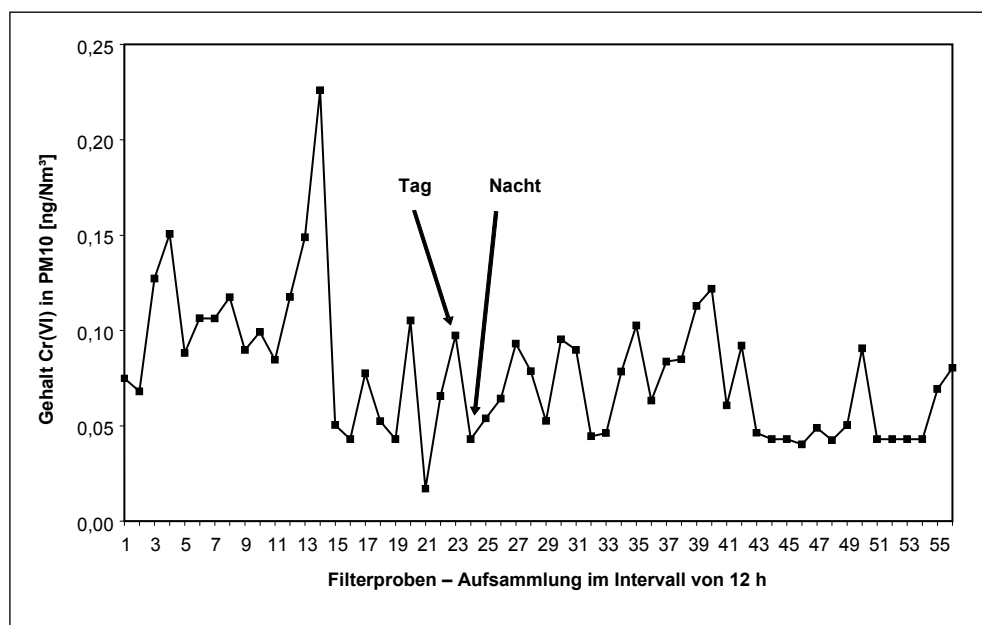


Abbildung 6: Graphische Darstellung der Cr(VI)-Gehalte in ng/Nm³ pro Filter. Ein Datenpunkt entspricht einer Aufsammlung von 12 Stunden.

3.2 Cr-Gesamt

Die messbaren Gehalte an Cr-Gesamt in PM10 bewegen sich im Bereich von 0,9 bis 64 ng/Nm³ (siehe Tabelle 3). Es ist anzunehmen (siehe Wiederfindung des Referenzmaterials), dass ca. 70–80 % des Chroms in Verbindungen vorliegen, die mit einem Mikrowellenaufschlussverfahren in Lösung zu bringen sind. Die unlöslichen Chromverbindungen (v. a. Cr₂O₃) sind, wie bereits in Kapitel 2.6 erwähnt, nur mit einem Schmelzaufschluss vollkommen in Lösung zu bringen. Dies jedoch wäre ein für den Routinebetrieb zu zeitaufwändiges Verfahren und wurde deshalb nicht in Betracht gezogen.

Tabelle 3: Gehalte an Cr-Gesamt in PM10-Proben in ng/Nm³.

Filternummer	Probenahmedatum	Gehalt Cr Gesamt [ng/Nm ³]
	Nachweisgrenze	0,17
	Bestimmungsgrenze	0,85
1	13.02.2007 Nacht	5,1
2	13.02.2007 Tag	6,9
3	14.02.2007 Nacht	4,2
4	14.02.2007 Tag	18,0
5	15.02.2007 Nacht	8,4
6	15.02.2007 Tag	5,0
7	16.02.2007 Nacht	9,3
8	16.02.2007 Tag	16,9
9	17.02.2007 Nacht	7,7
10	17.02.2007 Tag	9,2
11	18.02.2007 Nacht	16



Filternummer	Probenahmedatum	Gehalt Cr Gesamt [ng/Nm ³]
12	18.02.2007 Tag	10
13	19.02.2007 Nacht	6,9
14	19.02.2007 Tag	15
15	21.02.2007 Nacht	6,6
16	21.02.2007 Tag	9,4
17	22.02.2007 Nacht	2,6
18	22.02.2007 Tag	4,9
19	23.02.2007 Nacht	< BG
20	23.02.2007 Tag	1,7
21	24.02.2007 Nacht	2,0
22	24.02.2007 Tag	1,9
23	25.02.2007 Nacht	< BG
24	25.02.2007 Tag	1,5
25	26.02.2007 Nacht	0,9
26	26.02.2007 Tag	13
27	27.02.2007 Nacht	2,8
28	27.02.2007 Tag	1,0
29	07.03.2007 Nacht	5,4
30	07.03.2007 Tag	12
31	08.03.2007 Nacht	4,8
32	08.03.2007 Tag	6,7
33	09.03.2007 Nacht	1,0
34	09.03.2007 Tag	3,2
35	10.03.2007 Nacht	6,9
36	10.03.2007 Tag	6,5
37	11.03.2007 Nacht	4,1
38	11.03.2007 Tag	4,1
39	12.03.2007 Nacht	5,3
40	12.03.2007 Tag	10
41	13.03.2007 Nacht	8,3
42	13.03.2007 Tag	12
43	14.03.2007 Nacht	11
44	14.03.2007 Tag	8,5
45	15.03.2007 Nacht	4,6
46	15.03.2007 Tag	8,5
47	16.03.2007 Nacht	< BG
48	16.03.2007 Tag	14
49	17.03.2007 Nacht	12
50	17.03.2007 Tag	2,5
51	18.03.2007 Nacht	64
52	18.03.2007 Tag	3,9
53	19.03.2007 Nacht	2,9
54	19.03.2007 Tag	6,8
55	20.03.2007 Nacht	5,6
56	20.03.2007 Tag	7,6
	Mittelwert	8,1
	Median	6,7
	Maximum	64
	Minimum	0,9

BG: Bestimmungsgrenze

n.n: nicht nachweisbar

Abbildung 7 zeigt den Verlauf der Cr-Gesamt Gehalte in einem Zeitraum von 28 Tagen. Die Unterschiede der Gehalte zwischen Tag- und Nachtaufsammlung lassen sich auch hier teilweise gut erkennen, der Spitzenwert von 64 ng/Nm^3 der Nachtaufsammlung vom 18. März ist vermutlich ein Ausreißer, für den jedoch keine Erklärung zu finden war (auch Nachaufschluss- und Analyse zeigen gleiches Ergebnis).

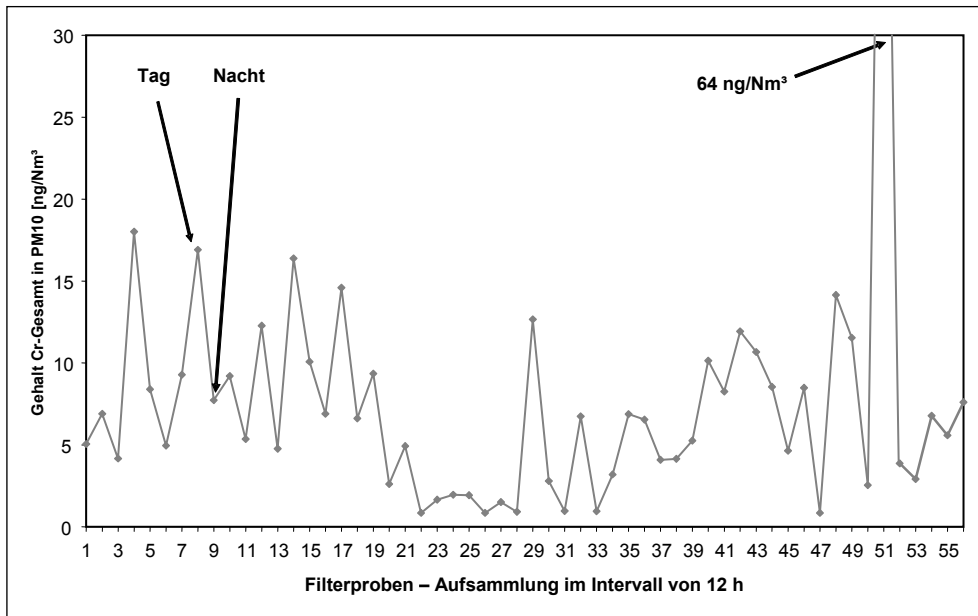


Abbildung 7: Graphische Darstellung der Cr-Gesamt Gehalte in ng/Nm^3 pro Filter. Ein Datenpunkt entspricht einer Aufsammlung von 12 Stunden.

3.3 Korrelation Cr-Gesamt zu Cr(VI)

Abbildung 8 zeigt die Auftragung von Cr-Gesamt (Abszisse) gegen Cr(VI) (Ordinate) und die Berechnung der Korrelation über eine lineare Regression. Der positive Korrelationskoeffizient zeigt eine geringe Abhängigkeit des Gehaltes an Cr(VI) vom Cr-Gesamt Gehalt im PM10.

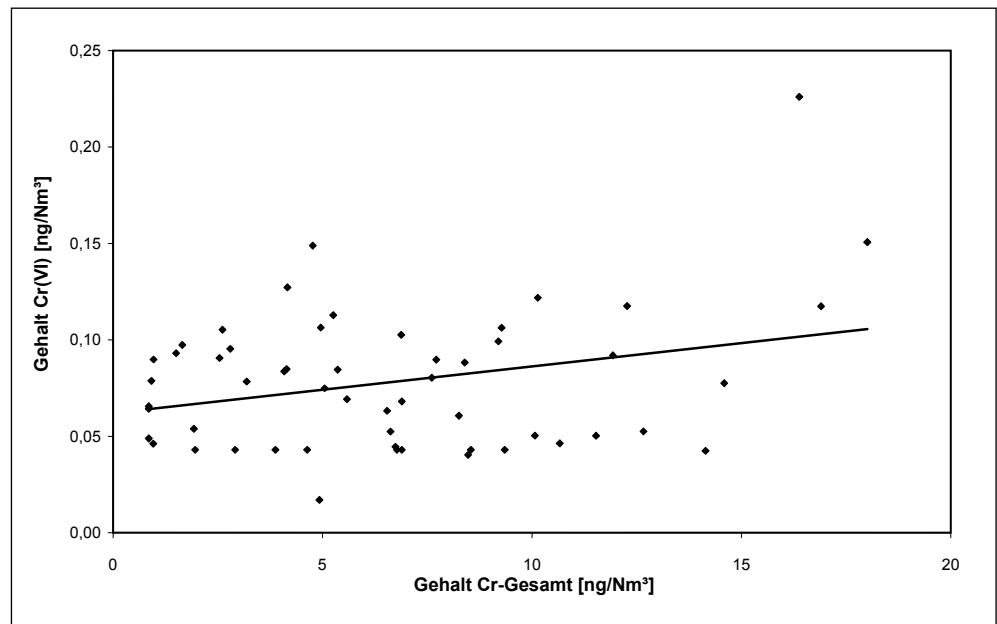


Abbildung 8: Korrelation der Gehalte von Cr-Gesamt gegen Cr(VI) in PM10, $R^2 = 0,08$.

Abbildung 9 zeigt den Vergleich der Cr-Gesamt sowie der Cr(VI) Gehalte in einem Zeitraum von 28 Tagen. Größtenteils zeigt das Verhalten der beiden Parameter keine Gemeinsamkeiten – erst bei höheren Gehalten von Cr(VI) ($> 0,09 \text{ ng/Nm}^3$) zeigt das Verhalten der beiden Parameter eine weitaus bessere Korrelation (siehe Abbildungen 10 und 11). Eine mögliche Erklärung findet sich in der Diskussion in Kapitel 5.1.4.

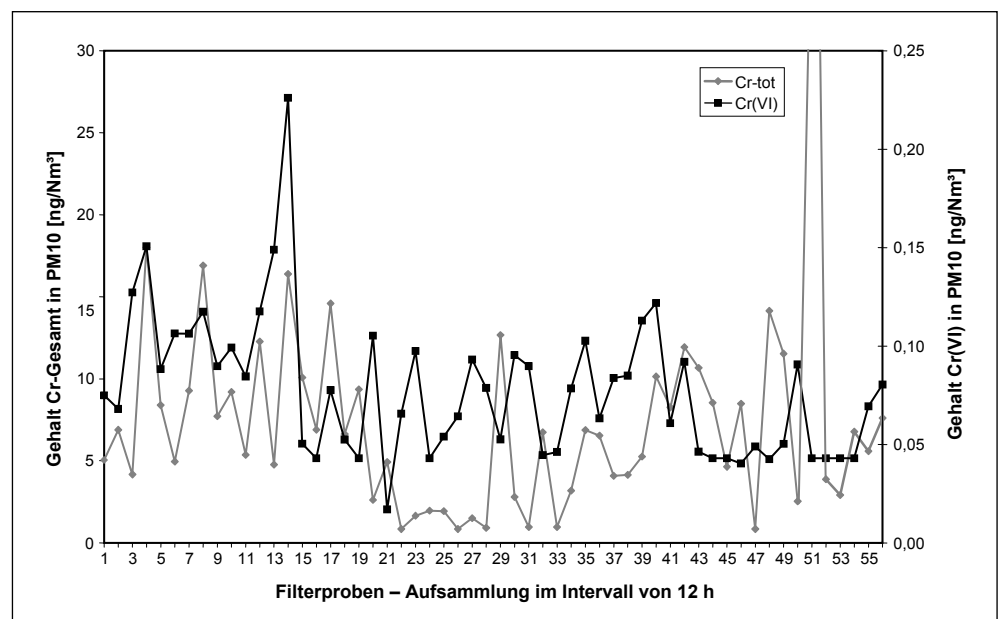


Abbildung 9: Vergleich der Gehalte von Cr-Gesamt (graue Linie) und Cr(VI) (schwarze Linie) in PM10 pro Filter.

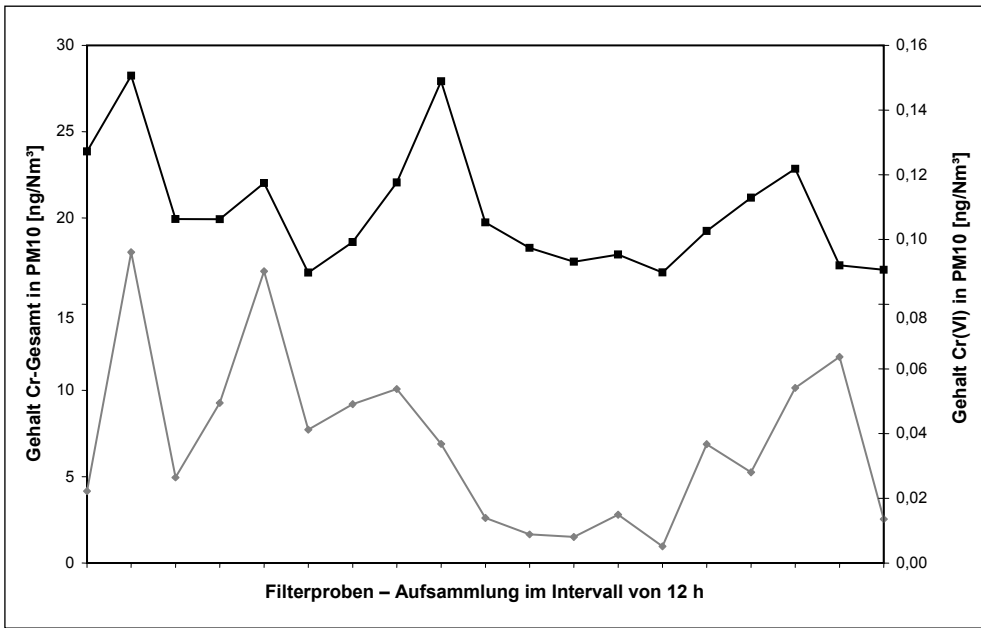


Abbildung 10: Vergleich der Gehalte an Cr(VI) über 0.090 ng/Nm³ (schwarze Linie) mit den Gehalten an Cr-Gesamt (graue Linie) in PM10.

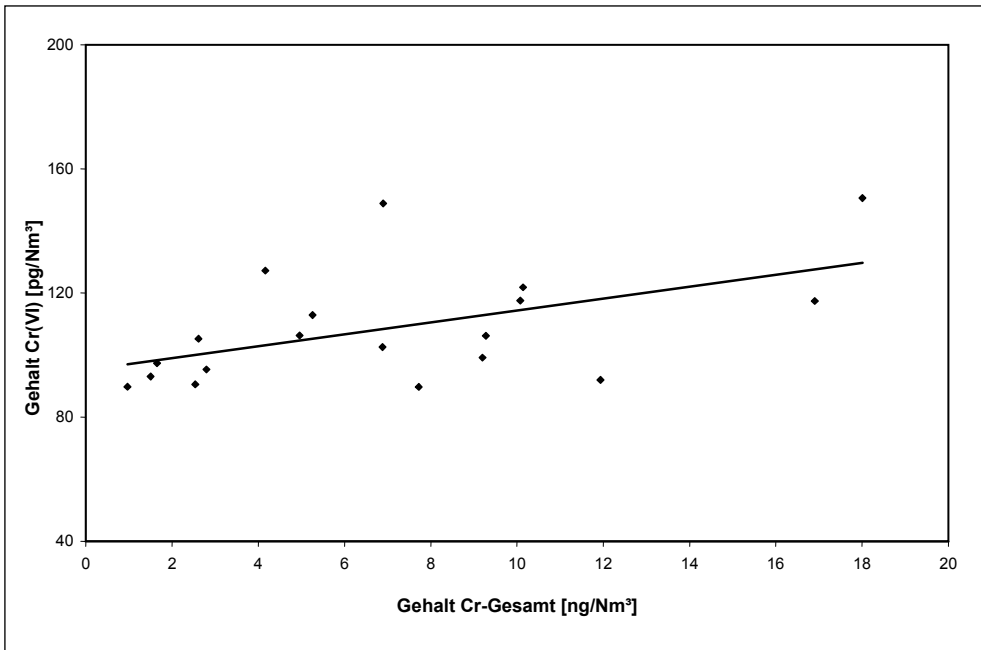


Abbildung 11: Korrelation der Gehalte über 90 pg/Nm³ von Cr(VI) (Ordinate) gegen Cr-Gesamt (Abszisse) in PM10, $R^2 = 0,27$.

3.4 Korrelation mit Verkehrsmarkern (Sb und EC)

Um den Einfluss des Verkehrs auf den Gehalt von Cr(VI) und Cr-Gesamt bewerten zu können, wurden die Konzentrationen an Verkehrsmarkern wie Antimon (Sb) und elementarem Kohlenstoff (EC) bestimmt. Abbildung 12 zeigt die Auftragung des EC gegen Sb in PM10. Wie auch in der Literatur beschrieben, zeigt sich eine sehr gute Korrelation zwischen diesen beiden Parametern (HJORTENKRANS et al. 2006).

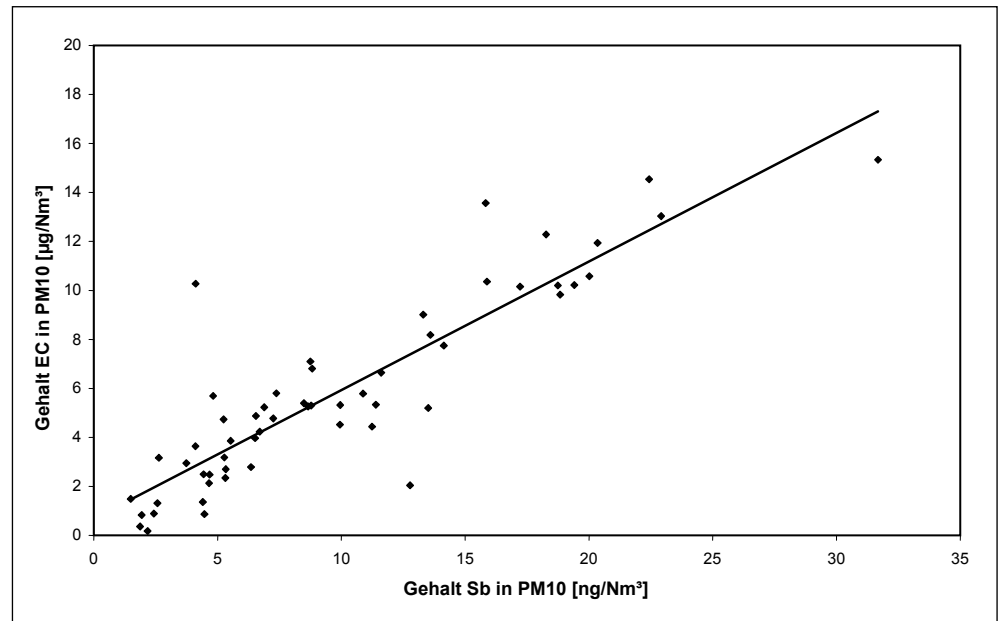


Abbildung 12: Korrelation der Gehalte von Sb gegen EC in PM10, $R^2 = 0,79$.

In den Abbildungen 13 und 14 wurden die Gehalte von Cr-Gesamt und Cr(VI) gegen die Gehalte des EC in PM10 aufgetragen. Im Falle des Cr-Gesamt zeigt sich eine geringe Abhängigkeit vom EC. Die Korrelation von Cr(VI) mit dem EC zeigt eine negative Steigung und somit keinen statistisch erfassbaren Zusammenhang.

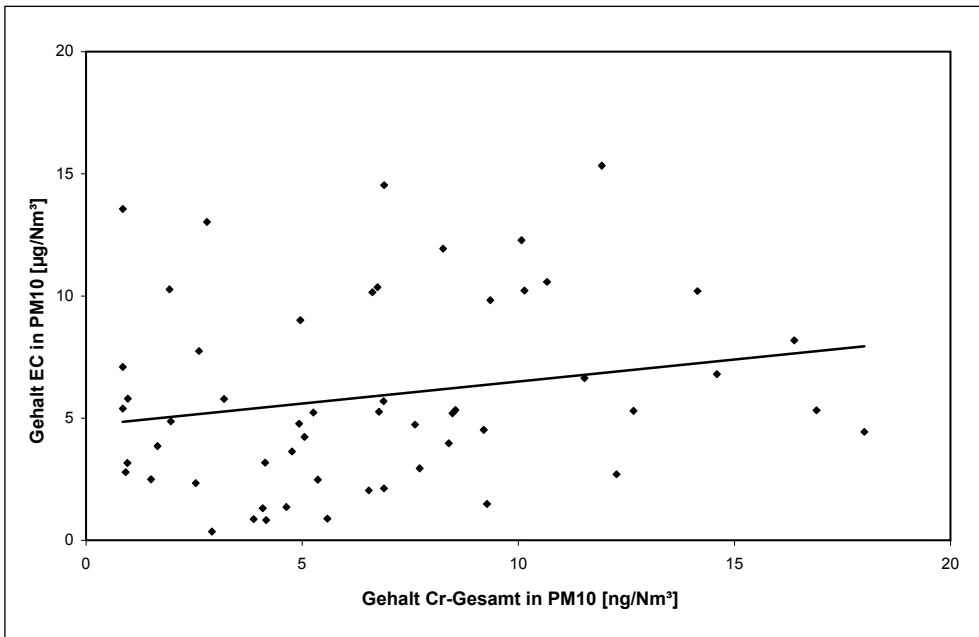


Abbildung 13: Korrelation der Gehalte von Cr-Gesamt gegen EC in PM10, $R^2 = 0,08$.

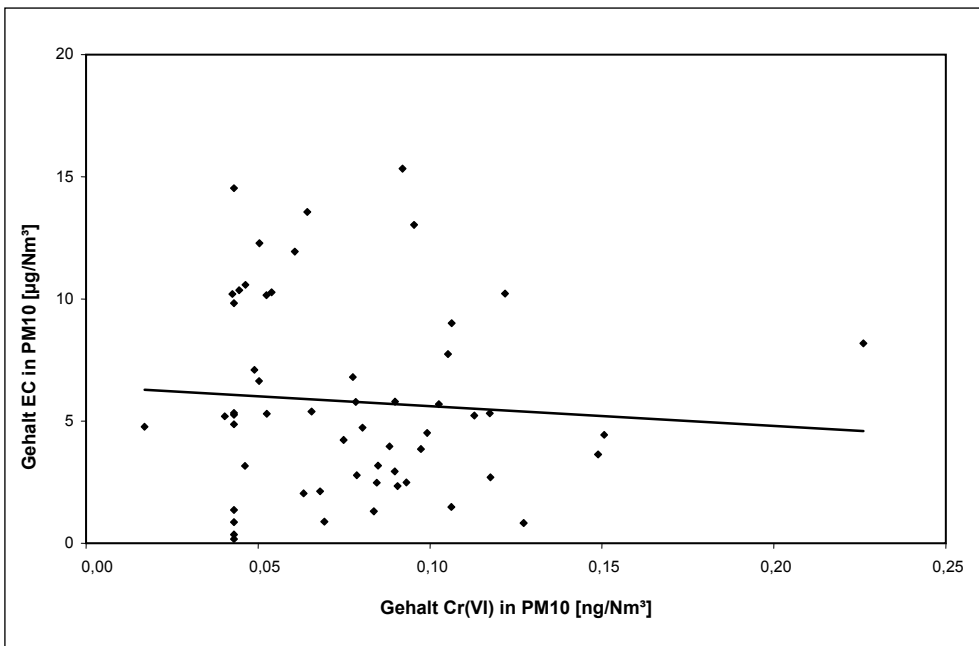


Abbildung 14: Korrelation der Gehalte von Cr(VI) gegen EC in PM10.



4 TOXIKOLOGIE

- Essenzielles Chrom III** Dreiwertige Chromverbindungen [Cr(III)] werden als essentiell eingestuft und spielen vor allem beim Fett- und Glucosestoffwechsel eine wichtige Rolle. Sie sind nur gering wasserlöslich und besitzen aufgrund dessen eine eingeschränkte Bioverfügbarkeit. Wichtigste Aufnahmequellen für dreiwertige Chromverbindungen sind Gemüse, Früchte, Getreide, Fleisch und Fisch (USEPA, 1984). Nur bei Aufnahme von sehr hohen Konzentrationen (LD50: 1.870 mg/kg, oral, Ratte) wirken sie toxisch.
- Toxisches Chrom VI** Sechswertige Chromverbindungen (Cr(VI)) zeigen schon bei geringen Mengen Kanzerogenität und Toxizität (LD50: 57 mg/kg, oral, Ratte). Sie sind, bis auf einige Ausnahmen wie $PbCrO_4$ und $BaCrO_4$, sehr gut wasserlöslich, mobil und bioverfügbar. Cr(VI) wird ausschließlich über anthropogene Quellen in die Umwelt eingebracht.
- Aufnahmepfade von Cr(VI)** Die Aufnahme kann oral, über Haut und Schleimhäute sowie über die Lunge erfolgen. Der Großteil der oralen Aufnahme erfolgt, wie bereits oben angeführt, über die Ernährung. Die Aufnahme über die Lunge und die Haut wird von einer Reihe von Faktoren beeinflusst.
- Auswirkungen von Cr(VI)** Cr(VI) kann im Gegensatz zu Cr(III) die Haut durchdringen. Aufgrund des großen Oxidationspotenzials des Cr(VI) kann dies zu massiven Schädigungen der Zellen und in weiterer Folge zu allergischen Reaktionen und Ekzembildung führen. Dies ist insbesondere bei der händischen Verarbeitung von Zement und Zementprodukten festzustellen (RÜHL & KLUGER 1997).

Die vorliegende Studie behandelt vorrangig die toxische Wirkung von Chrom VI bei Aufnahme über den Atemtrakt.

Je kleiner die Partikel, desto leichter können diese in die Lunge und in weiterer Folge in die Alveolen und Alveolengänge (Durchmesser 0,1–0,2 mm) eindringen. Dort kommt es zu Wechselwirkung mit dem Glutathion- und Ascorbattransportsystem, verbunden mit oxidativem Stress.

Lösliche Chromate passieren die Alveolarmembran, gelangen ins Blutplasma und werden von Erythrozyten aufgenommen. Ein Teil des im Plasma vorhandenen Cr(VI) gelangt in Leber- und Nierenzellen, wobei die Nieren Chrom in besonders starkem Maß speichern.

Cr(VI) kann im Gegensatz zu Cr(III) über die Sulfat- und Phosphataustauschsysteme die Zellmembran der roten Blutkörperchen durchdringen. Dort kann es zu Wechselwirkungen mit zellulären Makromolekülen sowie der DNA kommen. Chromionen werden in unterschiedlichem Umfang über die Lungen resorbiert. Aus Tierexperimenten ist bekannt, dass 53–85 % (Partikelgröße $< 5 \mu\text{m}$) aus den Lungen resorbiert werden können. Chromionen können die Plazentaschranke passieren und sind muttermilchgängig (SAXENA et al. 1990).

Durch die Europäische Union ist sechswertiges Chrom, Chromtrioxid, als gesundheitsschädlich, mutagen, kanzerogen, reproduktionstoxisch und umweltgefährlich eingestuft und folgendermaßen klassifiziert: Carc. Cat. 1; R45 (kann Krebs erzeugen), Muta. Cat. 2; R46 (kann vererbare Schäden verursachen), Repr. Cat. 3; R62 (kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen) T+; R26 (sehr giftig beim Einatmen), T; R24/25-48/23 R48 (Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition), C; R35 (verursacht schwere Verätzungen); R42/43 (Sensibilisierung durch Einatmen/durch Hautkontakt möglich), N; R50-53 (giftig/schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben).

Toxikologische Einstufung der EU

MAK und TRK-Werte

Exposition gegenüber löslichen Chromaten kann zu Reizungen und Ulzerationen der Nasenschleimhaut bis zur Perforationen führen (USEPA 1984).

Bei beruflicher Exposition wurde chrombedingtes allergisches Asthma beobachtet (USEPA 1990). Längerfristige Inhalation von Chromaten in Konzentrationen von ca. $4 \mu\text{g Cr (VI)}/\text{m}^3$ löste beim Menschen Nierenschäden aus, nachgewiesen durch die erhöhte Ausscheidung von β_2 -Mikroglobulin im Urin (LINDBERG UND VESTERBERG 1983). Diese Effekte sind schwellenabhängig; bei einer Konzentration von $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. $0,14 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{Tag}$ waren keine Nierenschädigungen zu beobachten (USEPA 1990).

Sensibilisierung

Beobachtungen eines Chromatarbeiterkollektivs mit langjähriger Exposition ergaben eine Verminderung einiger Lymphozytentypen und eine erhöhte Aktivität natürlicher Killerzellen (TANIGAWA et al. 1991).

Immuntoxizität

Immuntoxische Effekte wurden auch im Tierversuch beobachtet, diese Effekte traten in einer 3-Generationenstudie bei einer Konzentration von $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auf (GLASER et al. 1984).

In Experimenten an Zellen und Versuchstieren und auch bei Untersuchungen von beruflich exponierten Personen wurden Chromosomenaberrationen und DNA-Schäden beobachtet.

Gentoxizität

Reproduktionstoxische Effekte durch Chrom VI wurden insbesondere bei oraler und intraperitonealer Applikation an Versuchstieren beobachtet. Exposition von Ratten gegenüber $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in der Luft führte zu einer von Generation zu Generation zunehmende Immunsuppression (GLASER et al. 1984). Bei exponierten Arbeitern gab es Hinweise auf Beeinträchtigung der Spermienqualität (KABERLAH 2000).

Reproduktions- toxizität

Cr(VI) ist durch die IARC (International Agency for Research on Cancer, Internationale Krebsagentur) als krebserzeugend für den Menschen (Gruppe 1A) eingestuft.

Für krebserzeugende Substanzen können generell keine Schwellenwerte definiert werden, da theoretisch auch geringste Konzentrationen zur Krebsauslösung führen können. Bei der Festlegung von Grenzwerten am Arbeitsplatz werden daher statt üblicher „Maximaler Arbeitsplatzkonzentrationen“ (MAK-Werte) so genannte TRK-Werte (Technische Richtkonzentrationen) festgelegt. Für kanzerogene Stoffe gilt in der Regel das ALARA-Prinzip (As Low As Reasonable Achievable). Das „unit risk“ ist das geschätzte zusätzliche Risiko des Auftretens einer Krebserkrankung bei dauernder inhalativer Exposition gegenüber einer bestimmten Substanz auf Lebenszeit (70 Jahre) von $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Üblicherweise werden auf der Basis von hohen Expositionskonzentrationen in Tierexperimenten beziehungsweise epidemiologischen Studien niedrige Expositionen extrapoliert. Für manche Substanzen ist dieses Risiko relativ gut bestimmbar, in manchen Fällen ist es jedoch mit großer Unsicherheit behaftet.



Unit risk-Modelle Unit risk-Modelle werden von verschiedenen Institutionen berechnet, so z. B. von der World Health Organisation (WHO), der Environmental Protection Agency (EPA, USA), dem Deutschen Krebsforschungszentrum (DKFZ) oder dem National Institute for Health and the Environment (RIVM, NL).

Die Bronchien gelten als das Zielorgan der Krebsentstehung von Cr(VI) bei inhalativer Aufnahme. Zahlreiche epidemiologische Studien belegen den Zusammenhang zwischen menschlicher Exposition gegenüber Chrom und dem Auftreten von Lungenkrebs. Ein Nachteil dieser Untersuchungen besteht darin, dass keine Luftmessungen zur Zeit der Exposition durchgeführt wurden, sondern erst bei der Durchführung der Studien, 15–30 Jahre später. Zur Berechnung des Krebsrisikos durch Chrom VI wurden von der WHO Studien an Arbeitern der Chromatherstellung herangezogen. Die Berechnung des „unit risk“ stützt sich auf die Studien von HAYES et al. (1989) und BRAVER et al. (1985). Demnach beträgt das unit risk $1,5 \times 10^{-2}$ bis $7,2 \times 10^{-3}$, bei Berechnung des arithmetischen Mittels dieser Werte $1,1 \times 10^{-2}$. Dies würde bedeuten, dass eine Person von 100 Personen, welche lebenslang gegenüber $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Cr(VI) exponiert sind, an Lungenkrebs, ausgelöst durch Chrom, erkrankt.

Ausgehend von epidemiologischen Studien an exponierten Arbeitern in Norwegen (LANGARD et al. 1980, 1990) wurde ein unit risk von $4,3 \times 10^2$ berechnet. Bei höherer Exposition wurde ein Risiko von $1,3 \times 10^{-1}$ berechnet (LANGARD & NORSETH 1975, LANGARD & VIGANDER 1983).

Andere Berechnungen ergaben ein Lebenszeit-Krebsrisiko von $1,2 \times 10^{-2}$ (EPA 1984).

Laut WHO ist die Speziation von Chrom in der Luft höchst relevant, da nur Chrom VI krebserzeugend wirkt (WHO 2000). Das lebenslange Risiko, verursacht durch Cr(VI) beträgt 1:10.000 bei einer Konzentration in der Luft von $2,5 \text{ ng}/\text{m}^3$, respektive 1:100.000 bei einer Konzentration von $0,25 \text{ ng}/\text{m}^3$, beziehungsweise 1:1.000.000 bei $0,025 \text{ ng}/\text{m}^3$.



5 DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE

5.1 Probenahme

Die Probenahme von Cr(VI) in PM10 stellt nur einen geringen Mehraufwand im Vergleich zur Standardprobenahme dar. Die Vorbereitung der Filter lässt sich leicht in die Routine integrieren und es sind keine neuen Geräte oder Chemikalien dafür notwendig. Die präparierten Filter zeigen jedoch im Gegensatz zu den nicht vorbehandelten Filtern eine längere Zeitspanne, bis Gewichtskonstanz gegeben ist. In Hinsicht darauf, dass die Angabe der Gehalte üblicherweise bezogen auf Nm³ erfolgt, ist dies jedoch vernachlässigbar.

Einzig die Erfassung der Blindwerte ist ein noch nicht vollständig gelöstes Problem. Obwohl bereits Quarzglasfilter der höchsten Qualität verwendet wurden, zeigen diese Filter einen nicht vernachlässigbaren Blindwert v. a. für Gehalte im Ultraspurenbereich. Die Verwendung anderer Filtermaterialien (z. B.: Teflon oder Kunststoff) bringt in dieser Hinsicht zwar große Vorteile, lässt aber wieder einige Fragen offen, da die Messung des EC mit diesem Filtertyp nicht möglich ist. Weiters sind die Kosten dieser Filter um einen Faktor 5–10 höher und somit für den Routinebereich nur bedingt einsetzbar.

5.2 Probenvorbereitung

Als Probenvorbereitung für die Filter wurde die Methode einer alkalischen Extraktion gewählt. Auch hier werden nur Standardchemikalien (Ammoniak und Ammoniumsulfat) verwendet und es kommen nur Geräte, die bereits in der Laborinfrastruktur integriert sind (Ultraschallbad) zum Einsatz.

Die Qualität der Extraktionsmethode wurde durch Dotieren von Cr(VI)-Standards und Berechnung der Wiederfindungen überprüft. Die Wiederfindung lag durchgehend im Bereich von 90–110 %. Extraktionsausbeute von schwerlöslichen Cr(VI)-Verbindungen wie PbCrO₄ oder BaCrO₄ wurden nicht überprüft. Somit ist davon auszugehen, dass nur die leichtlöslichen Cr(VI)-Verbindungen von dieser Methode erfasst werden. In Hinsicht auf die Fragestellung – PM10 und Auswirkungen für Mensch und Gesundheit – sind aber die leichtlöslichen Verbindungen ungemein wichtiger.

5.3 Methodik

Die gewählte Analysenmethode – Trennung der Chromspezies mittels HPLC und Bestimmung mittels ICPMS hat sich für diese Analyse in vielerlei Hinsicht bewährt. Relativ kurze Analysenzeiten (weniger als sechs Minuten inklusive Injektion und Spülen) sowie eine vollautomatisierte Steuerung der HPLC und der ICPMS machen den Routineeinsatz dieser Methode möglich. Die sehr gute Nachweisgrenze der Methode im Bereich von 20 pg/Nm³, die Robustheit und der große lineare Messbereich (Faktor 1.000 der Nachweisgrenze) sprechen für sich. Somit ist sichergestellt, dass die entwickelte Methode (sowohl Probenahme wie auch Extraktion und Analyse) auch für Fragestellungen in anderen Bereichen – wie Arbeitsplatzsicherheit oder Hausstaubanalysen – Verwendung finden kann.

5.4 Analysen

Obwohl Tagesmittelwerte von über 50 µg/Nm³ Feinstaub an allen 28 Messtagen erreicht wurden, zeigen die Ergebnisse der Messungen von Cr(VI) und Cr-Gesamt Gehalte in einem Mengenbereich von einigen ng bis pg/Nm³ (siehe Abbildungen 6 und 7, Tabellen 2 und 3). Die Messwerte zeigen durchgehend gute Reproduzierbarkeit – die Wiederfindung der Dotierungen und Doppelbestimmungen liegen alle im Bereich von 90–110 %. Somit ist die Verlässlichkeit der Daten gesichert.

Das größte Problem bei Messungen in solch niedrigen Konzentrationsbereichen stellt die Reinheit der Chemikalien und der Probenahmemedien (Filter) dar. Chemikalien mit großer Reinheit sind für die Spurenanalytik eine Grundvoraussetzung und kommerziell erhältlich. Die vom Umweltbundesamt verwendeten und bereits sehr hochwertigen Quarzfaserverfilter zeigen einen, wenn auch sehr geringen, Blindwert von $0,042 \pm 0,005$ ng/Nm³ (n = 7). Der Einfluss auf die Messunsicherheit zeigt sich jedoch nur bei sehr geringen Konzentrationen und wird bei Gehalten über 0,100 ng/Nm³ vernachlässigbar (siehe Abbildungen 9, 10 und 11).

Aus der Korrelation von Cr(VI) bzw. Cr-Gesamt mit dem EC kann geschlossen werden, dass es keinen direkten Einfluss des Straßenverkehrs auf den Gehalt dieser Elemente im PM 10 gibt und Cr(VI) nicht als Markerelement für den Straßenverkehr herangezogen werden kann (siehe Abbildungen 13 und 14). Bemerkenswert ist jedoch der nahezu konstante Anteil an Cr(VI) von ca. 1 %, bezogen auf die Gesamtchromkonzentration. Im Vergleich dazu kann die Korrelation von Sb mit dem EC und somit als Marker für den Straßenverkehr bestätigt werden (siehe Abbildung 12).

5.5 Toxikologie

Die in der vorliegenden Studie gemessenen Konzentrationen an Cr(VI) liegen im Bereich von 0,040 bis 0,226 ng/Nm³ (Mittelwert: 0,086 ng/Nm³; Median: 0,084 ng/Nm³).

Laut WHO-Luftqualitätsrichtlinien beträgt das zusätzliche Lebenszeitkrebsrisiko durch 0,025 ng/m³ Chrom VI in der Atemluft bei einem zusätzlichen Krebsfall in einer Bevölkerung von einer Million Menschen (WHO 2000). Bei einer, wie in der vorliegenden Studie gemessenen maximalen Konzentration von 0,226 ng/Nm³, wäre das Lebenszeitrisiko 9 in 1 Million; berechnet an der mittleren Konzentration wären es 3–4 zusätzliche Krebsfälle in einer Million. Ein Risiko, welches üblicherweise als akzeptierbares Risiko gilt, ist ein zusätzlicher Fall in einer Million Menschen.

Das Risiko, das durch die in der vorliegenden Studie gemessenen Chromkonzentrationen besteht, ist daher als eher gering zu betrachten. Es sollte jedoch darauf hingewiesen werden, dass für krebserregende Substanzen grundsätzlich das Minimierungsgebot gilt. Darüber hinaus muss bedacht werden, dass in der Luft immer ein Gemisch unterschiedlicher, teils auch krebserregender Substanzen vorliegt, die additiv, und möglicherweise synergistisch wirken können.

6 LITERATUR

- BOIANO, J.M.; WALLACE, M.E.; SIEBER, W.K.; GROFF, J.H.; WANG, J. & ASHLEY, K. (2000): Comparison of three sampling and analytical methods for the determination of airborne hexavalent chromium. In: *J. Environ. Monit.* 2(4). S. 329–333.
- BRAVER, E.R.; INFANTE, P. & CHU, K. (1985): An analysis of lung cancer risk from exposure to hexavalent chromium. In: *Teratog Carcinog Mutagen* 5(5). S. 365–378.
- CALIFORNIAN ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, AIR RESSOURCES BOARD (2002): Standard operating Procedure for the analysis of hexavalent chromium at atmospheric levels by ion chromatography, SOP MLD 039.
- GLASER, U.; HOCHRAINER, D.; KLÖPPEL, H.; KORDEL, W.; KUHNEN, H. (1984): Inhalation Standards with Wistar rats and pathophysiological effects of Chromium. Bericht an das Umweltbundesamt, d-1 UFOPLAN, F + E 10606007/2.
- HAYES, R.B.; LILIENTELD, A.M. & SNELL, L.M. (1979): Mortality in chromium chemical production workers: a prospective study. In: *Int. J. Epidemiol.* 1979 Dec, 8(4). S. 365–374.
- HAYES, R.B.; SHEFFET, A. & SPIRTAS, R. (1989): Cancer mortality among a cohort of chromium pigment workers. In: *Am J Ind Med.* 1989, 16(2). S. 127–133.
- HJORTENKRANS, D.; BERGBÄCK, B. & HÄGGERUD, A. (2006): New Metal Emission Patterns in Road Traffic Environments, *Environmental Monitoring and Assessment*, Vol. 117, No. 1–3/Juni 2006.
- ICDA – International Chromium Development Association (2004): Rue de Lisbonne 45, 75008 Paris. <http://www.icdachromium.com>.
- KABERLAH, F. (2000): Chrom (VI)-Verbindungen in Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Toxikologische Basisdaten und ihre Bewertung, Herausgeber: Eikmann, Heinrich, Heinzow, Konietzka, Erich Schmidt Verlag.
- KRAUSKOPF, K.B. (1967): *Introduction to Geochemistry*, McGraw Hill, New York.
- LANGÅRD, S. & NORSETH, T. (1975): A cohort study of bronchial carcinomas in workers producing chromate pigments. 1: In: *Br J Ind Med.* 1975 Feb; 32(1). S. 62–65.
- LANGÅRD, S. & VIGANDER, T. (1983): Occurrence of lung cancer in workers producing chromium pigments. In: *Br J Ind Med.* 40(1). S. 71–74.
- LANGÅRD, S.; ANDERSEN, A. & GYLSETH, B. (1980): Incidence of cancer among ferrochromium and ferrosilicon workers. In: *Br J Ind Med.* 37(2). S. 114–120.
- LANGÅRD, S.; ANDERSEN, A. & RAVNESTAD, J. (1990): Incidence of cancer among ferrochromium and ferrosilicon workers: an extended observation period. In: *Br J Ind Med.* 47(1). S. 14–19.
- LINDBERG, E.; VESTERBERG, O. (1983): Urinary excretion of proteins in chromeplaters, exchromeplaters and referents. In: *Scandinavian Journal of Work, Environment and Health*, Vol. 9. S. 505–510.
- NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (2003): METHOD 7703, Determination of hexavalent chromium by field-portable spectrophotometry.
- RÜHL & KLUGER (1997): *Handbuch der Bau-Chemikalien*, Ecomed, 9/1997.

- SAXENA, DK.; MURTHY, RC.; JAIN, VK.; CHANDRA, SV. (1990): Fetoplacental-maternal uptake of hexavalent chromium administered orally in rats and mice. In: *Bull Environ Contam Toxicol*. 1990 Sep;45(3):430–435.
- TANIGAWA, T.; ARAKI, S. ARAKI, T.; MINATO, N. (1991): A decrease in Leu-11a negative lymphocytes in relation to natural killer cell activity in chromate workers. In: *British Journal of Industrial Medicine*, Vol.48, 1991, 211–213.
- UMWELTBUNDESAMT (2007): UHL, M.; GANS, O.: BALL-POP. Mögliche Risiken für die Städtische Bevölkerung durch persistente organische Schadstoffe in der Luft. Reports, Bd. REP-0085. Umweltbundesamt, Wien. ISBN: 3-85457-883-0, 83 S.
- USEPA – U.S. Environmental Protection Agency (1984): Health assessment document for chromium, Research Triangle Park, NC: Environmental Assessment and Criteria Office, EPA 600/8-83-014F.
- USEPA – U.S. Environmental Protection Agency (1990): Non carcinogenic effects of Chromium- Update to Health Assessment Document. U.S. EPA, Washington DC. 1990.
- WHO – World Health Organization (2000): WHO Air quality guidelines for Europe. Second Edition. World Health Organisation. Regional Office for Europe, Copenhagen, Regional publications. European Series Nr. 91.
- WHO – World Health Organization (2006): Health risks of particulate matter from long range transboundary air pollution. Joint WHO-Convention Task Force on the Health effects of air pollution/European Center of Environment and Health, Bonn Office.
<http://www.euro.who.int/document/e88189.pdf>.

Rechtsnormen und Leitlinien

- DIN EN 12341, Luftbeschaffenheit – Ermittlung der PM10-Fraktion von Schwebstaub – Referenzmethode und Feldprüfverfahren zum Nachweis der Gleichwertigkeit von Messverfahren und Referenzmeßmethode.
- ÖNORM EN 14902, Außenluftbeschaffenheit - Standardisiertes Verfahren zur Bestimmung von Pb/Cd/As/Ni als Bestandteil der PM10-Fraktion des Schwebstaubes.
- ÖNORM EN ISO 17294-2, Wasserbeschaffenheit - Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma Massenspektrometrie - Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen.
- RL 2004/107/EG, 4. Tochterrichtlinie der EU des europäischen Parlaments und des Rates von 15. Dezember 2004 über Arsen, Kadmium, Quecksilber, Nickel und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in der Luft.
- VDI RL 2465, Messen von Ruß (Immission) - Thermographische Bestimmung des elementaren Kohlenstoffes nach Thermodesorption des organischen Kohlenstoffes.