

Die risikoprofiel van Pb en Cr in stedelike padstof

Sanja Potgieter-Vermaak, René van Grieken en Herman Potgieter

S. Potgieter-Vermaak: Afdeling Chemie en Omgewingswetenskappe, Manchester Metropolitan Universiteit; R. Van Grieken: Departement Chemie, Universiteit Antwerpen, België en H. Potgieter: Skool vir Chemiese en Metallurgiese Ingenieurswese, Universiteit van die Witwatersrand

Opsomming

Verstedeliking en die gepaardgaande groeiende ekologiese voetspoor wat dit agterlaat, is 'n wesenlike probleem wêreldwyd. Dit is dan ook alombekend dat lugbesoedeling as gevolg van verstedeliking en industriële groei nie net eksponensieel toegeneem het oor die afgelope twee dekades nie, maar ook beduidend verskillend is van dit wat mens in die platteland sou aantref. Een van die bydraende faktore tot lugbesoedeling is die herverspreiding van padstof in die lug as gevolg van padverkeer en ander faktore. Dit is spesifiek die mikrongroottefraksie wat kommerwekkende afmetings aanneem. Aangesien padstof ryk is aan organiese en anorganiese verbindings wat veral in die fyner fraksies gekonsentreer is, is dit 'n bron van verskeie karsinogeniese en toksiese verbindings met wisselende biobeskikbaarheid en hou dus vir mens en dier gesondheidsgevaar in. Verskeie wetenskaplike artikels handel oor die konsentrasies van spoorelemente, toksiese metale en metalloïede in padstof (Hooker en Nathanail 2006), maar daar is weinig oor die molekulêre en strukturele karakter van die verbindings te vinde. In vitro- en diertoksikologiese studies toon juis aan dat die chemiese samestelling van ingeademde deeltjies 'n uiters belangrike rol speel in die toksikologiese, genotoksiese en karsinogeniese meganismes in die liggaam, en dat die komponent-spesifieke toksiese effekte nog nie behoorlik verstaan word nie. Oorgangsmetale wat aan die stofdeeltjies in die lug bind, kan in die liggaam (en veral die longe) lei tot die vervaardiging van reaktiewe suurstofspesies, wat 'n wesenlike kommer is onder die meer kwesbare bevolkingsgroepe, soos kinders, oumense en terminaal siek pasiënte. Dit is dus duidelik dat die chemiese karakterisering van die fyn fraksie van padsedimente van belang is wat volksgesondheid betref. Tydens 'n vroeëre studie is padsediment in 'n stedelike omgewing in die Verenigde Koninkryk versamel en gedeeltelik gekarakteriseer (Barrett e.a., 2010). Dieselfde monsters, wat ook in verskeie deeltjiegroottes gefraksioneer is, is verder met behulp van X-straal-fluoresensie-spektrometrie (XSFS) en induktief-gekoppelde-plasma-massaspektrometrie (IGP-MS) geanaliseer om die elementele samestelling kwantitatief te bepaal. Deur gebruik te maak van rekenaarbeheerde elektrontastende X-straal-mikroanalise (RB-EXMA) is individuele deeltjies geanaliseer (200 deeltjies per deeltjiegrootte) sodat hulle molekulêre struktuur afgelei kon word van die elementele verwantskappe. Hierdie bevinding is vergelyk met mikro-Raman-spektroskopie- (mRS-) resultate. Die fyn fraksie (<38 µm) het die hoogste Pb- (238 dpm) en Cr- (171 dpm) konsentrasies getoon. Die RB-EXMA-data het aangetoon dat >50% van die Cr-ryke deeltjies verwantskappe met Pb toon. Die mRS-data toon dan ook inderdaad dat die Cr hoofsaaklik teenwoordig is in die Cr(VI)-oksidasiestoestand en meestal as loodchromaat voorkom. Beide Pb- en Cr-konsentrasies neem toe soos die deeltjiegrootte afneem (279 (<38 µm) – 13 dpm (<1µm); 171 (<38 µm) – 91 dpm

(<1mm) onderskeidelik). Bo en behalwe die teenwoordigheid van kommerwekkend hoë konsentrasies oksiderende spesies soos Cu, Fe en Mn is die karsinogeniese en toksiese potensiaal van die fyn fraksie, wat as gevolg van verpoeiëring en herverspreiding inademaar is, baie duidelik. In vitro-toetse van hierdie padstoffraksies toon dat die Cr en Pb geredelik gemobiliseer word in kunsmatige longvloeistof en dat tot soveel as 54% Cr en 97% Pb vrygestel word.

Trefwoorde: padstof-sediment, toksikologie, mikro-Raman-spektroskopie, enkeledeeltjie-analise.

Abstract

The risk profile of Cr and Pb in urban road deposited sediment

Exponential urbanisation and industrial growth occur on a global scale and result in an ecological burden, of which one important part is pollution. It is well known that the extent of air pollution has escalated over the past two decades in several parts of the world, despite mitigating measures and legislation. Current research points to the fact that air pollution in urban and industrial areas is substantially different from that found in rural areas. Road dust (RD) contributes up to 35% of airborne particulate matter due to resuspension thereof, and poses a health concern due to carcinogenic and toxic components potentially present in the micron-sized fractions. Although literature does report on the concentrations of trace, toxic metals and metalloids present in RD (Hooker and Nathanail 2006), the molecular make-up of particulates generated due to the resuspension of the RD is not well documented. In vitro and animal toxicological studies have confirmed that the chemical composition of inhaled particles plays a major role in its toxic, genotoxic and carcinogenic mechanisms, but the component-specific toxic effects are still not understood. Transition metals binding to air particle matter can result in reactive oxygen species in the human body (particularly in the lungs), and this is a significant risk, especially for vulnerable population groups like elderly people, children and terminally ill patients. The characterisation of the molecular composition of the fine fraction is evidently of importance for public health. During an earlier study, road dust from an inner-city environment in the UK was collected and partially characterised (Barrett e.a. 2010). These same-size fractions were analysed for their elemental concentrations, using X-ray Fluorescence Spectrometry (XRFS) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). In addition, single-particle analysis was performed on the different fractions by means of Computer Controlled Electron Probe X-ray Micro Analysis (CC-EPXMA) and their molecular structure probed by studying elemental associations. These findings were correlated with Micro Raman Spectroscopy (MRS) results. It was found that the fine fraction (<38 µm) had the highest Pb (238 ppm) and Cr (171 ppm) concentrations. The CC-EPXMA data showed >50% association of Cr-rich particles with Pb and the MRS data showed that the Cr was mostly present as lead chromate and therefore in the Cr(VI) oxidation state. Concentrations of both Pb and Cr decreased substantially (279 (<38 mm) – 13 ppm (<1mm); 171 (<38 mm) – 91 ppm (<1mm) respectively) in the larger fractions. Apart from rather alarmingly high concentrations of oxidative stressors (Cu, Fe, Mn), the carcinogenic and toxic potential of the inhalable fraction is evident. Preliminary bioaccessibility data indicated that both Cr and Pb are readily mobilised in artificial lysosomal liquid and up to 54% of Cr and 97% of Pb was released.

Keywords: Road dust sediment, toxicology, Micro Raman Spectroscopy, single particle analysis.

Extended abstract

Introduction

The fate of environmental particles with reference to their impact on the environment and humans depends on various factors. One of these factors that is of prime importance is their chemical and structural composition, especially if these particles belong to the fraction that is airborne, whether it is due to resuspension or from other pollutant sources (Charlesworth et al., 2011 and references therein). The environmental particle of interest in this paper is road dust (RD), and specifically the fraction below 125 μm . It has been shown that up to 27% of atmospheric particulate matter (APM) in the UK could be attributed to resuspended RD. It is well known that the particle size of APM considered respirable is smaller than 10 μm (thoracic particulate matter), but the fraction which is $<2,5 \mu\text{m}$ is of particular concern as it could reach the alveoli deep in the lung and is often referred to as respirable particulate matter. In a study by Kennedy and Hinds (2002), however, a simulated investigation showed that particles of up to 100 μm are inhalable (both via mouth- and via nose-breathing) and could lodge/deposit in the upper part of the respiratory tract. Of course, residence time is of prime importance and would play an ultimate role in what the bio-availability is. In vitro and animal toxicological studies have confirmed that the chemical composition of inhaled particles plays a major role in their toxic, genotoxic and carcinogenic mechanisms, but the component-specific toxic effects are still not understood. In addition, particle-bound airborne transition metals can also lead to the production of reactive oxygen species in lung tissue; a special concern among particularly susceptible cohorts (children and elderly) (Sorensen et al. 2005; Lippmann et al. 2006).

Open literature reports on the elemental concentrations of trace, toxic metals and metalloids present in RD (Hooker and Nathanail 2006; Bian et al. 2009; Bućko et al. 2010; Shi et al. 2011, among others), but molecular composition is seldom investigated. In addition, articles reporting on bioaccessibility, whether it is orally or nasally, are few (Hu et al. 2011). The aim of this paper is to investigate, characterise and determine the bioaccessibility of size-segregated road dust sediment in order to determine its potential toxicological risk when humans are exposed to it.

Experimental

The methodology was as follows: First, potentially inhalable fractions, i.e. <38 , 38–63 and 63–125 μm of road dust collected from one of the main arteries to Manchester city centre (Oxford Road), were analysed for their bulk elemental composition (XRFS) and their molecular composition (mRS and CC-SEM-EDX). After determining the elemental associations, specifically of the chromium and lead in the samples, they were subjected to leaching in artificial lung fluids, after which metal concentrations were determined by GFAAS analysis following a suitable protocol, to determine their bioaccessibility.

Results and discussion

The XRF results displayed in Table 1 indicate the major and minor elemental composition of the three size fractions. The order of concentration of metals of interest is similar for the three fractions reported here. Components of health concern are Cr (carcinogenic potential), Zn and Cu (elevated levels are related to Alzheimer's disease), Pb (toxic) (Shi et al. 2011 and references therein) and V (increased levels are positively associated with increased pulse

pressure, an established index of arterial stiffness, shown to be a risk factor for cardiovascular disease (Jacobs et al. 2012)]. Apart from V, these all display the highest concentration in the finest fraction, followed by a steady decrease in concentration with an increase in particle size.

Following the work by Shi et al. (2011) the health risk for the inhalable fractions with regard to Pb and Cr was determined using the Risk Assessment Information System (RAIS) risk calculator adjusting for average body weight. The chronic daily intake for recreational exposure was used whereby an exposure of one hour per day is considered. The results are displayed in Table 2. It is evident that Cr presents a significant risk (in the order of 1 in 10 000) upon ingestion, but inhalation risks seem to be relatively low (1 in 10 million). The Pb risk for both inhalation and ingestion is low.

Particles of the <38 μm size fraction were analysed by mRS, a large number of which consisted mainly of quartz. Other inorganic salts/minerals found were calcite, titania (mainly as anatase), feldspar and various iron oxides, which mostly occurred as mixed haematite, goethite, magnetite and are illustrated in Figure 1. In addition, around 10% of the particles analysed were brightly coloured yellow particles and these proved to be PbCrO_4 , as illustrated in Figure 2. Particles of the 38-63 μm size fraction comprised of calcite, quartz, anatase, iron oxides and feldspar. In addition to PbCrO_4 , evidence of mercury sulphide compounds were found, as illustrated in Figure 3. The 63–125 μm size fraction analysis by mRS required multiple spot analyses per particle, due to its size. The sample was frequented by bright yellow, reddish, orange and brown particles. The yellow particles proved to be crocoites, often also occurring as $\text{PbCrO}_4\cdot\text{PbO}$. Further minerals and inorganic compounds identified included quartz, dolomite and calcite on its own. The feldspar is present as albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, confirming the Si:Al ratio of 3:1 found with the EPXMA results.

In the simulated lung fluid leachate experiment, various fractions were subjected to Gamble's solution, artificial lysosomal fluid and deionised water for up to eight weeks. All showed a steady increase in Cr concentration for both artificial lung fluid solutions (illustrated in Figure 4), but stayed fairly constant and low for the deionised water leach (results not shown). In addition it is evident that the metals' concentrations released in the AFL (pH 4,55) are substantially higher than those found for Gamble's solution, as one would expect at the lower pH. A similar release profile was observed for the Pb. Cr is not only present as lead chromate, which was confirmed with both mRS and CC-EPXMA.

Conclusions

The elemental compositions of the three size fractions reported are in the range of most other studies found in the literature and typify metal pollution profiles found in urban areas. The health risk assessment (RAIS risk calculator) indicated that the exposure pathway that resulted in the highest risk level when humans are exposed to the RD was ingestion, with values in the order of 1×10^{-4} reported for Cr present as Cr(VI). CC-EPXMA SPA (Single Particle Analysis) results indicated Pb and Cr associations and PbCrO_4 was confirmed by the mRS spectra in the present study. Although Cr-Pb-Fe associations were observed from the SPA data, mRS indicated that only iron oxyhydroxides are present as discrete particles. The only other Pb species confirmed by mRS was PbO , often in combination with PbCrO_4 . The preliminary data on Cr and Pb release in artificial body fluids showed that up to 54% and 97% of these ions can be mobilised when exposed to artificial lysosomal fluid. This poses a serious concern for human exposure to RDS.

1. Inleiding

Omgewingsdeeltjies beïnvloed die mens en die omgewing op verskeie maniere en die omvang daarvan hang van 'n aantal faktore af. Hierdie deeltjies hou 'n risiko in vir mens en dier, omdat dit opgeneem word deur *inaseming* (hetsy deur die mond of neus) en dus biobeskikbaar kan raak. *Let wel*: Ons tref 'n onderskeid tussen *inaseming* en *inademing*. *Inaseming* het naamlik te doen met die inneem van deeltjies deur die mond en/of neus en die liggaam binnedring tot in die boonste lugweë of die spysverteringstelsel, terwyl *inademing* verwys na die indringing van deeltjies tot diep in die longe totdat hulle in die alveoli beland). Deeltjies wat as menslik *inadembaar* geklassifiseer word, sogenaamde torakale aërosols, het deeltjiegroottes kleiner as $10\ \mu\text{m}$. Die fraksie $<2,5\ \mu\text{m}$ is egter van meeste belang, omdat dit tot in die lugsakkies (alveoli) diep in die longe kan binnedring en potensieel 'n lang residensityd in die longe het. In simulasiestudies (Kennedy en Hinds 2002) word dit ook aangetoon dat deeltjies van tot $140\ \mu\text{m}$ ingeasem kan word (beide deur die neus en mond), alhoewel die persentasie relatiewe inasembaarheid drasties verminder vir deeltjies groter as $50\ \mu\text{m}$. Uit die alombekende artikels van Dockery e.a. (1993) en Pope e.a. (1995) het dit geblyk dat daar 'n reglynige verband is tussen atmosferiese deeltjies se massakonsentrasie en daaglikse sterftesyfers. Hierdie twee studies is opgevolg deur talle ander, en in 'n oorsigartikel van Stanek e.a. (2011) is daar verskeie ander faktore ondersoek, nadat dit algemeen aangeneem is dat massakonsentrasie nie al is wat 'n rol speel soos dit in die jare negentig aanvaar en aangetoon is nie. Stanek e.a. (2011 en verwysings daarin) verwys na die belangrike rol wat die chemiese en strukturele samestelling van hierdie deeltjies speel in menslike gesondheid. Hierdie karakter van die deeltjies word grotendeels bepaal deur die oorsprong daarvan. Atmosferiese deeltjies het hulle oorsprong vanaf verskeie bronne, waarvan padstof (Charlesworth e.a. 2011 en verwysings daarin) 'n belangrike een is en dan ook die onderwerp van hierdie artikel is. Stanek en medewerkers (2011) het onder andere bevind dat PM_{2.5} ("particulate matter with cut-off of $2,5\ \mu\text{m}$ " - die algemene afkorting vir atmosferiese deeltjies met aërodinamiese grootte kleiner as $2,5\ \mu\text{m}$) afkomstig vanaf die aardkors en ontbrandingsprosesse, wat verkeer-uitlaatgasse insluit, verband hou met kardiovaskulêre effekte op die mens. Stanek e.a. (2011) sluit egter hulle oorsigartikel af deur te sê dat alhoewel die studies wat hulle nageslaan het, verskeie eienskappe en bronne van atmosferiese deeltjies koppel aan gesondheidsaspekte, daar nie faktore is wat onomwonde geïdentifiseer kon word nie. Hulle skryf dit toe aan die gebrek aan 'n bevredigende aantal studies en nie noodwendig aan besliste bevindings dat daar nie 'n verband is nie.

Die ondersoek in hierdie studie gaan dan juis oor 'n spesifieke tipe atmosferiese deeltjie, naamlik padstof wat as gevolg van verkeer, en ander faktore, in die lug herversprei word (hierna herverspreide padstof genoem) en dit is juis die fraksie kleiner as $125\ \mu\text{m}$ waarop gekonsentreer is. Padstof, ook soms padgedeponeerde sedimente genoem, het sy oorsprong in verskeie bronne en is dus heterogeen in samestelling. In stedelike gebiede bevat dit tipies mengsels van anorganiese minerale, organiese materie en koolstof (Amato e.a. 2009). Die dele is van verskeie bronne afkomstig, maar kan in die breë verdeel word in twee tipes:

mensgemaakte en natuurlike bronne. Die eerste sluit verkeersuitlaatgasse, smeerolie-oorblyfsels en deeltjies van wiel-, remskoen- en motorverweer in, terwyl die tweede die verweer van rotsstukke en plantmateriaal, en verpoeiering van natuurlike materiaal as gevolg van padverkeer insluit. Die heterogene geaardheid van padstof kan maklik met die blote oog waargeneem word en 'n mens sien dikwels stokkies, glasstukkies, stukke rubber, blare, sigarestompies, en dies meer daarin. Wat egter nie so sigbaar is nie, is potensieel toksiese anorganiese elemente (PTE's), polisikliese aromatiese koolwaterstowwe, pergefluorineerde oppervlakbenatters, poligechlorineerde bifenole, gifstowwe en voedingstowwe (nitrate en fosfate) (Yuen e.a. 2012). Dit is veral die PTE's wat in hierdie artikel ondersoek word en dit kan afkomstig wees van padverkeeruitlaatgasse, verweer van padoppervlakke (soos byvoorbeeld geel padverf, wat tradisioneel geel loodchromaat as kleurstof bevat het), sydadgronderosie en atmosferiese neerslae. Daarbenewens is dit ook getoon dat tot 27% van die atmosferiese deeltjies in die Verenigde Koninkryk uit herverspreide padstof kan bestaan waar herverspreiding beperk was as gevolg van redelik nat omstandighede dwarsdeur die jaar. Hierdie tendens is ook in ander dele van die wêreld waargeneem (30% van PM10 in Kalifornië en 32% in Beijing, Sjina (Chen e.a. 2012)). In Suid-Afrika kan hierdie bydrae heelwat groter wees, as gevolg van droë klimaatsomstandighede, buitengewone padverweer, mynboubedrywighede digby paaie, veldbrande, ensovoorts. Die residensietyd van deeltjies, veral die inadembare deeltjies, is natuurlik van belang in terme van die biobeskikbaarheid van die toksiese en karsinogeniese komponente. Alhoewel in vitro- en diertoksikologiese studies bepaal het dat die chemiese samestelling 'n belangrike rol in die toksiese, genotoksiese en karsinogeniese meganismes van die deeltjies in die menslike liggaam speel, is daar tot op hede nog nie duidelikheid oor die komponent-spesifieke (of anders gesê, die elemente se verwantskappe met mekaar) bydrae tot hierdie effekte nie. Daarbenewens kan die oorgangsmetale wat op die aërosols adsorbeer, die vervaardiging van reaktiewe suurstofspesies in die longe tot gevolg hê, wat veral by kinders, oumense en terminaal siek pasiënte kommerwekkende afmetings kan aanneem (Sorensen e.a. 2005; Lippmann e.a. 2006). Biopsiemonsters uit 'n argief van longweefselmonsters wat versamel is tydens die 1952–1953-rookmisepisode in Londen, Engeland wat tot die dood van ongeveer 4 000 mense gelei het, is deur Hunt en medewerkers (2003) geanaliseer. Daar is bevind dat die oorgrote hoeveelheid deeltjies uit amorfe koolstowwe bestaan het wat tiperend van roet is. Dit het saam met fyn deeltjies voorgekom wat swaarmetale soos Pb, Zn, Sn, en dies meer bevat het (Hunt e.a. 2003).

Vorige publikasies (Hooker en Nathanail 2006; Bian e.a. 2009; Bučko e.a. 2010; Shi e.a. 2011) beskryf die elementkonsentrasies van die spoorelemente, toksiese metale en metalloïede wat in padstof teenwoordig kan wees. Die molekulêre samestelling word egter selde aangespreek en studies wat handel oor die biobeskikbaarheid van die elemente is ook skaars (Hu e.a. 2011). Barrett e.a. (2010) se navorsing was gemik op die vastetoestandspesiëring van lood in padstof op een van die hoofweë in Manchester. Hulle het gevind dat loodchromaat en lood geadsorbeer op ysteroksiede soos goethiet tot 57% van die loodfases teenwoordig in die padstoffraksies beslaan het. Colombo e.a. (2008) het 'n ondersoek na die biobeskikbaarheid van die platinumgroepmetale wat in padstof teenwoordig is, gedoen en bevind dat Pt die hoogste absolute biobeskikbaarheid het, maar dat die relatiewe

mobiliteit van Pd en Rh in kunsmatige liggaamsvloeistowwe hoër is. Shi e.a. (2011) toon met risiko-analise aan dat beide Cr- en Pb-konsentrasies in padstof afkomstig van stedelike en voorstedelike gebiede in Sjina, tot nadelige gesondheidseffekte kan lei. Okorie e.a. (2012) het ook 'n studie oor die mondelingse biobeskikbaarheid van stedelike padstof gedoen. Hulle het bevind dat Cd en Zn die hoogste biobeskikbaarhede (mediaanwaarde van 45%) getoon het, en dat As, Cu, Ni en Pb laer was (mediaanwaarde van 35%).

Die vastetoestandkarakterisering soos deur Barrett e.a. (2010) gerapporteer is, dui op verskeie molekulêre samestellings van deeltjies in padstof wat moontlike toksiese en/of karsinogeniese effekte op die menslike liggaam kan hê. Die doel van hierdie artikel is om hierdie padstof verder te analiseer met analitiese tegnieke anders as dié wat gebruik is deur Barrett e.a. (2010), asook om die biobeskikbaarheid van sekere elemente te bepaal, ten einde die waarskynlikheid van toksikologiese effekte na blootstelling te kan bespreek. Om hierdie doelwit te bereik, is dieselfde fraksies wat deur Barrett en medewerkers (2010) ondersoek is, met X-straal-fluoressensie-spektrometrie (XSFS) en induktief-gekoppelde-plasma-massaspektrometrie (IGP-MS) geanaliseer om die elementkonsentrasies van die monster te bepaal. Strukturele en molekulêre inligting is met behulp van mikro-Raman-spektroskopie (mRS) en rekenaarbeheerde elektrontastende X-straal-mikro-analise (RB-EXMA) bekom. Die biobeskikbaarheid van elemente soos Cr, Pb, Ni en ander is geëvalueer deur die padstoffraksies aan twee verskillende kunsmatige longvloeistowwe bloot te stel, om toestande in die boonste en onderste dele van die long na te boots. Elementele konsentrasies is met behulp van IGP en elektrotermiese atoom-absorpsie-spektrometrie (ETAAS) bepaal.

2. Eksperimenteel

Die metodiek was as volg: Die inadembare fraksies, te wete dié met deeltjies <38, 38–63 en 63–125 μm , is met behulp van XSFS en IGP-MS geanaliseer vir totale elementkonsentrasies en daarna is die molekulêre samestelling bepaal met behulp van mRS en RB-EXMA. Die leser word verwys na Skoog e.a. (2007) vir verdere verduideliking van die analitiese tegnieke wat gebruik is. Nadat die elementele verwantskappe met behulp van individuele deeltjie-analise vasgestel is, is daar besluit om die mobiliteit van verskeie toksiese en karsinogeniese metale te ondersoek deur die fraksies aan kunsmatige longvloeistof bloot te stel.

'n Statisties verteenwoordigende padstofmonster is versamel vanaf die padoppervlak van een van die hoof-toevoerare na Manchester-middestad deur van standaardprotokol, soos uiteengeset en aanbeveel deur Charlesworth en Lees (1999 – meer inligting is verkrygbaar in die publikasie van Barrett e.a. (2010)) gebruik te maak. Die padstofmonsters is gedroog by kamertemperatuur, gesif tot 'n fraksie >2000 μm , en alle vreemde voorwerpe is verwyder. Die fraksie is vervolgens droog gesif in sewe fraksies, waarvan slegs die drie deeltjiegroottes waarvan hier bo melding gemaak is, ondersoek is.

Dunlaagpille vir die gebruik in XSFS is gemaak deur akkuraat-geweegde hoeveelhede van die padstofmonster te meng met sellulose, wat opgetree het as 'n bindmiddel, en dit saam te

pers tot 'n maksimum dikte van 1 mm. Analises is gedoen op 'n Epsilon 5 X-straal-spektrometer (PANalytical, Almelo, Nederland), wat gebruik maak van polariserende straaltegnologie. Die instrument is toegerus met 'n Ge-detektor van hoë suiwerheid, sodat die energie kan wissel van 0,7 tot 200 keV en 'n resolusie van <165 eV kan lewer met Mn-K α -straling. Monsters is onder vakuüm geanaliseer en die Gd-anode X-straalbuis is by 'n versnellingsspanningsverskil van 25–100 kV en 'n stroom van 0,5–24 mA met maksimum kraglewering van 600 W gebruik.

'n Verskeidenheid grond- en sedimentstandaarde is gebruik om elementkonsentrasies te kwantifiseer. Enkeldeeltjie-analises is uitgevoer met behulp van 'n InVia mikro-Raman-spektrometer (Renishaw, Wotton-under-Edge, VK) gekoppel aan 'n Peltier-verkoelde ladingsgekoppelde toesteldetektor. Daar is van beide die groen sigbare (514,5 nm-) en die nabye infrarooi- (785 nm-) lasers gebruik gemaak om die monsters te analiseer. Spektre is met behulp van die WireTM[®]-sagteware gekollekteer en geanaliseer, en spektrale identifikasie is met behulp van in-huis- en kommersieel beskikbare biblioteke uitgevoer (Spectralcalc software package GRAMS, Galactic Industries, Salem, NH, VSA).

Die rekenaarbeheerde enkeldeeltjie-analise is uitgevoer op die fraksies wat op 'n silwersubstraat gedeponeer is. Die padstofmonsters is in metanol gesuspendeer en dan met die nodige sorg op die substraat gedrup om te verseker dat oorbelading nie plaasvind nie. Die fraksies is dan afsonderlik met RB-EXMA (JEOL JSM 6300, Tokio, Japan – gekoppel aan 'n Si(Li) X-straaldetektor (PGT Princeton Gamma Tech, Princeton, NJ, VSA)) geanaliseer. Die energie van die straal was op 30 keV gestel en die stroom op 1 nA. Tussen 200 en 300 deeltjies per fraksie is geanaliseer deur gebruik te maak van 'n volledig geoutomatiseerde program (PA6300). Die intensiteite van die karakteristieke pieke is bepaal met die “top-hat”-filtermetode wat deur Van Espen (1984) ontwikkel is. Outomatiese piekidentifisering is met 'n in-huis-sagtewareprogram, DPP, gedoen (Van Espen 1984). X-straal-intensiteite is deur visuele inspeksie in groepe (*clusters*) gerangskik om die elementele verwantskappe te toon en sodoende verbindings se samestellings af te lei.

Daarbenewens is die drie fraksies ook blootgestel aan twee verskillende kunsmatige longvloei-stowwe soos beskryf in Colombo e.a. (2008). Die eerste was Gamble se oplossing, wat verteenwoordigend is van die interstisiële vloeistof in die onderste gedeelte van die longe. Die tweede was kunsmatige lisosomale vloeistof (KLV) wat verteenwoordigend is van die boonste lugweë se longvog wat beduidend hoër in suurgehalte is. As 'n kontrole is die fraksies ook aan gedeïoniseerde water blootgestel. Akkuraat-afgeweegde monsters is benat met 'n vaste volume kunsmatige longvloei-stof en in 'n broeikas by 37 °C geskud teen 150 omwentelings per minuut, om liggaamstoestand na te boots. Die metaalkonsentrasies in die filtraat is bepaal oor tydperke van blootstelling van 1 uur tot 8 weke met behulp van ETAAS en IGP. Standaardprosedures is gevolg ten opsigte van kalibrasie en optimalisering van die instrumentasie.

3. Resultate en bespreking

Die XSF-datavir die fraksies word in Tabel 1 aangetoon. Die metale wat veral van belang is in hierdie studie, toon dieselfde konsentrasietendens in al drie die fraksies, naamlik dat Zn>Cu>Pb>Cr vir die fyn fraksie (<38 µm) en Zn>Cu>Cr>Pb vir die twee groter fraksies (38–63 en 63–125 µm). Bian en Zhu (2009) kontrasteer dit met 'n orde van Zn>Pb>Cu, en Hu e.a. (2011) het weer gevind dat Zn>Cu=Cr>Pb. Die vergelyking met Hu e.a. (2011) se werk moet egter met versigtigheid gehanteer word, aangesien geen grootdiskriminasie gedoen is nie. Fujiwara e.a. (2011), daarenteen, het wel met gefraksioneerde padstofmonsters gewerk en het ook tot dieselfde slotsom as ons gekom vir die fynste fraksie, behalwe dat die ondersoekers nie Cr geanaliseer het nie. Die data toon dat elemente wat moontlike gesondheidsrisiko's is, is Cr (karsinogeniese potensiaal), Zn en Cu (verhoogde vlakke word met Alzheimer se siekte geassosieer), Pb (toksies) (Shi e.a. 2011 en verwysings daarin), asook V (verhoogde vlakke is positief gekorreleer met verhoogde polsdruk – dit is die verskil tussen die sistoliese en diastoliese lesings), wat 'n aanvaarde indeks is om arteriële stramheid te kwantifiseer – 'n erkende risikofaktor van kardiovaskulêre siektes (Jacobs e.a. 2012)). Behalwe in die geval van V toon al die metale van belang die hoogste konsentrasie in die fynste (dus mees inadembare) fraksie en 'n geleidelike afname met 'n toename in deeltjiegrootte (ook aangetoon deur Bian en Zhu 2009 en Fujiwara e.a. 2011).

Alhoewel hierdie publikasie fokus op die drie kleiner fraksies, toon die elementkonsentrasieprofiel van sewe fraksies (<38, 38–63, 63–125, 125–250, 250–500, 500–1 000 en 1 000–2 000 µm) dat die grootste hoeveelhede Pb, Cr, Zn en Cu hoofsaaklik in die drie fyn fraksies voorkom. Die konsentrasies vergelyk goed met dié gerapporteer in Tabel 3 van Al-Khashman (2007), alhoewel die padstof in laasgenoemde publikasie nie gefraksioneer is nie.

'n Risikoanalise op hierdie data is uitgevoer na aanleiding van die werk van Shi e.a. (2011) om te bepaal wat die gesondheidsrisiko is in die geval van lewenslange blootstelling. Daar is gebruik gemaak van 'n risikorekenaar genoem Risk Assessment Information System (RAIS) wat op die wêreldwye webwerf algemeen beskikbaar is. Risiko word gewoonlik as 'n fraksie uitgedruk wat die grootte van 'n waarskynlikheid beskryf. In ons geval is die waarskynlikheid gemik op die risiko wat die langdurige blootstelling aan herverspreide padstof op die algemene publiek het. Hierdie webwerf bevat definisies van alle terme en wiskundige vergelykings wat gebruik word om die waarskynlikheid te bepaal. Die data wat vir die modelleringsprogram benodig is, was die gemiddelde liggaamsgewig vir volwassenes en kinders (84 kg vir volwassenes en 21 kg vir kinders in die VK). Die modellering is gebaseer op 'n kroniese daaglikse blootstelling van een uur algemene aktiwiteit in die buitelug. Die data wat verkry is, word in Tabel 2 getoon en dit is duidelik dat Cr 'n beduidende risikofaktor is as die blootstellingsroete mondelingse inname sou wees (1 in 10 000 toon waarskynlikheid aan, dus dat 1 uit 10 000 gevalle karsinogeniese gevolge sal dra). Indien die blootstellingsroete deur die lugweg is, verminder die risiko na 'n waarskynlikheid van slegs 1 in 10 miljoen. In die geval van Pb is die waarskynlikheid laag in albei gevalle by hierdie konsentrasies. Hu e.a. 2011 het onlangs die mondelingse biobeskikbaarheid van padstof in

een van die groot stede in Sjina bepaal en gevind dat Cr nie 'n beduidende risiko is nie en dat dit volgens EPA-standaarde binne die aanvaarbare grense val. Verder het hulle gevind dat die gevaarkwosiënt van Pb ver onder die aanvaarbare limiet van 1 vir beide volwassenes en kinders was. Hulle maak egter die opmerking dat in alle gevalle die metale wat getoets is, se kwosiënt vir kinders hoër as dié vir volwassenes is. Ons resultate in hierdie gedeelte van die publikasie is gebaseer op totale konsentrasie en nie noodwendig dit wat mobiliseerbaar is in die liggaam na blootstelling nie. Die biobeskikbare konsentrasie kan (en is in ons studie soos later aangetoon) heelwat laer as die totale konsentrasie wees.

3.1 RB-EXMA-resultate vir die <38 μm -fraksie

Aangesien selfs die deeltjegrootte redelik groot is in terme van enkeledeeltjie-analise met behulp van EXMA, is die X-straal-intensiteite wat van 'n deeltjie verkry word, dikwels 'n aanduiding van meer as een chemiese verbinding. Alle deeltjies bevat Si en 99% van die deeltjies het Al bevat. Die Cr, Pb, Zn, Cu en Fe is onderskeidelik geïdentifiseer in 5,5%, 52%, 15,5%, 8,5% en 71% van die deeltjies wat ondersoek is. Fujiwara e.a. (2011) doen verslag oor 'n soortgelyke studie waar enkeldeeltjie-analise op padstof met behulp van skanderende elektronmikroskopie met X-straaldeteksie (SEM-EDX) op vier fraksies, almal kleiner as 100 μm , gedoen is. Die outeurs groepeer die deeltjies in drie tipes groepe, naamlik mineraalryk, sferiese vliegias en/of ontbrandingsresidu, en ander. Hulle verwys ook na Si, wat die algemeenste voorkom in die <37 μm -fraksie.

Ons klassifikasie het gelei tot vier klasse wat Cr-bevattend was, naamlik: CrFe(Ca,Zn) (waar die notasie aandui dat alle deeltjies Cr en Fe bevat, en afwisselend in kombinasie met Ca en Zn voorkom), CrCa(Fe), CrMnFe(Ca), CrPb(Fe,Ca,Mn). Nadat die molêre verhoudings bereken is, was dit duidelik dat die deeltjies nie net uit suiwer PbCrO₄ bestaan nie, aangesien die gemiddelde Cr:Pb molêre verhouding 3,7 was. Daarbenewens is daar ook Pb-ryke klasse (Pb+Ca, Fe, S, Zn, Mn en stof) geïdentifiseer, wat 44,5% van die Pb-bevattende deeltjies beslaan het. Fujiwara e.a. (2011) het ook gevind dat daar beduidende verwantskappe is tussen Pb en Sb, S en Zn, en dat groepanalise toon dat daar 'n subgroep van vervoerverwante deeltjies is wat Pb, Zn en Mn bevat het. In ons geval was daar deeltjies wat Zn of Mn bevat het sonder Pb of Cr. Aluminiumsilikate met K, Na en/of Ca teenwoordig het ongeveer 7% van die totale aantal deeltjies wat ondersoek is, beslaan, terwyl suiwer silikadeeltjies slegs 3% van die totaal beslaan het. Dit is soortgelyk aan die bevindings van Fujiwara e.a. (2011). Geen verdere groepe kon onderskei word nie, aangesien die elementsamestellings sodanig was dat dit meer as 'n konglomeraat van deeltjies beskou kon word, eerder as een of 'n kombinasie van 2 chemiese verbindings.

3.2 RB-EXMA-resultate vir die 38-63 μm -fraksie

In dié geval het alle deeltjies wat ondersoek is, Al en Si bevat, soos wat mens van die groter deeltjies sou kon verwag. Die deeltjies wat Cr, Pb, Zn, Cu en Fe bevat het, het onderskeidelik 3%, 45,5%, 10%, 7,5% en 79% van die totale aantal opgemaak. Die Cr-bevattende deeltjies kon dieselfde geklassifiseer word as in die fyn fraksie, behalwe vir die CrPb-klas. Benewens

'n baie duidelike FexOy-groep wat in ongeveer 6% van die deeltjies geïdentifiseer is, was die res van die groeperings soortgelyk aan dié van die fyn fraksie.

3.3 RB-EXMA-resultate vir die 63-125 μm -fraksie

Weer eens het alle deeltjies wat ondersoek is, Al en Si bevat en die deeltjies wat Cr, Pb, Zn, Cu en Fe bevat het, het onderskeidelik 5,5%, 39%, 12%, 6,5% en 80% van die totale aantal opgemaak. Die resultate is in teenstelling met dié wat Fujiwara e.a. (2011) gepubliseer het, waar daar bevind is dat hierdie fraksie ryk aan Al maar nie Si is nie. In hierdie fraksie is die Cr-bevattende deeltjies in slegs drie klasse geplaas, waarvan die algemeenste een CrPb(Fe,Ca,Mn) (3,5%) was, en die CrFe(Ca,Zn)- en CrCa(Fe)-groepe het onderskeidelik 0,5% en 1% van die totaal beslaan. Die ander groeperings van elemente het baie soos dié van die ander twee fraksies daar uitgesien en die FexOy-klas deeltjies is ook hier gevind. Daarbenewens het 6,5% van die deeltjies 'n Al:Si molêre verhouding van 1:3 gehandhaaf, wat 'n aanduiding is dat aluminiumsilikate teenwoordig is, wat ook duidelik met die mRS-data bevestig is.

Vir die fraksie $<38 \mu\text{m}$ is ongeveer 155 deeltjies met mRS geanaliseer om die molekule samestelling van die individuele deeltjies te bepaal. As gevolg van die kenmerkende piek by die 464-golfgetal (Si-O-Si-strekvibrasie) is bepaal dat die grootste aantal deeltjies hoofsaaklik uit α -kwartsiet bestaan het. Fujiwara e.a. (2011) bevestig ook in hulle artikel dat padstof hoofsaaklik uit α -kwartsiet bestaan deur na kristallyne kwartsiet te bepaal met behulp van X-straaldiffraksie. Ander anorganiese soute en minerale wat geïdentifiseer is, was kalsiet, titaandioksied (hoofsaaklik in die anataasfase), veldspaat (met Raman-piek by 511 cm^{-1} , hoofsaaklik in die vorm van amasoniet KAlSi_3O_8 – waar die tipiese simmetriese strek van Si-O-Si en Al-O-Al in 'n tetrahedriese struktuur waargeneem is (Anbalagan e.a. 2009)), asook verskeie ysteroksiede. Die ysteroksiede was hoofsaaklik gemengde hematiet, goethiet, magnetiet en lepidokrokiet, wat geïdentifiseer is op grond van die publikasie van Columban e.a. (2008), en dit word voorgestel in Figuur 1. Verder was ongeveer 10% van die deeltjies helder geel en duidelik identifiseerbaar met die optiese beeld verkry met die mikroskoop en aangetoon in Figuur 2(a). Hierdie helder geel deeltjies is dan ook inderdaad as loodchromaat (PbCrO_4) geïdentifiseer deur die spektrale biblioteek, met die hoofvibrasiepiek by 839 cm^{-1} , soos aangetoon in Figuur 2(b). Die spektra van hierdie deeltjies het dikwels ook 'n band by 1083 golfgetalle getoon, wat waarskynlik aan 'n simmetriese karbonaatstrekking toegeskryf kan word, en spesifiek vir die karbonaat van 'n kalsiet is. Die gevolg is dat die hoofpiek van die loodchromaat verskuif na 'n laer golfgetal (834 cm^{-1}), soos geïllustreer in Figuur 2(b).

Hierdie verwantskap tussen Pb en Cr is ook deur Barrett e.a. (2011) gevind, waar gebruik gemaak is van verskeie ander analitiese tegnieke. Sterk bande in die 580–700-golfgetalgebied kan toegeskryf word aan die teenwoordigheid van Mn_xO_y en is waarskynlik in die vorm van hausmanniet of Mn_3O_4 , volgens werk van Ospitali e.a. (2006). Die resultate is in ooreenstemming met die EXMA-data, waar dit aangedui is dat Mn-deeltjies nie net saam met Pb en Cr nie, maar ook alleen voorkom.

Die 38–63 μm -fraksie het geweldig gefluoresseer ongeag watter laser gebruik was, en slegs 73 deeltjies kon suksesvol met mRS geanaliseer word. Die volgende verbindings het vry algemeen voorgekom en is geïdentifiseer: kalsiet, kwarts, anataas, ysteroksiede en veldspaat. Daarbenewens is PbCrO_4 -(839 cm^{-1}) en kwiksulfiedverbinding geïdentifiseer, soos wat duidelik blyk uit Figuur 3. In Figuur 3 kan die duidelike ooreenstemming tussen die verwysingspektrum van arsakiet ($\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{Br},\text{Cl})_2$) en dié van 'n deeltjie gesien word. Dit is 'n geel mineraal en die deeltjie was dan ook inderdaad geel soos gesien deur die optiese beeld. Of so 'n tipe chemiese verbinding in die omgewing gevind sal word as deel van padstof, is debatteerbaar, maar die bestaan van kwiksulfiede kan nie totaal uitgesluit word van atmosferiese deeltjies nie, dus het die outeurs besluit om tog die geval hier in te sluit.

Alhoewel die totale aantal deeltjies wat in die 63–125 μm -fraksie ondersoek is, slegs 70 was, is daar verskeie punte per deeltjie geanaliseer met mRS, as gevolg van die grootte daarvan, wat die totale aantal analyses tot ver oor die 100 opgestoot het. Die monster het heelwat helderkleurige deeltjies vertoon – veral helder geel, rooierig, oranje en bruin is waargeneem. Soos vermoed was, was die geel deeltjies krokoïet (PbCrO_4) wat ook dikwels saam met kalsiet voorgekom het, soos hier bo beskryf. Die spektra blyk dan meer dié van $\text{PbCrO}_4\cdot\text{PbO}$, te wees waartydens die Raman-bande na die laer golfgetalle toe verskuif, soos ook beskryf in die UCL spektrale biblioteek (verkrygbaar op die wêreldwye webwerf) as 'n diepgeel chroom-bevattende pigment. Daarbenewens is ook kalsiet, kwarts en dolomiet positief geïdentifiseer. Die veldspaat was hoofsaaklik teenwoordig as albiet met die chemiese formule $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, wat die molêre verhouding van 3:1 vir Si:Al in die EXMA-resultate bevestig het. Albiet is ook deur Fujiwara e.a. (2011) met hulle XSD-data gevind. Daar was ook 'n aanduiding dat magnesiumchromiet (MgCr_2O_4) en/of pirobeloniet ($\text{PbMnVO}_4(\text{OH})$) teenwoordig is.

3.4 Die nagemaakte-longvloei-stof-logingsresultate

Die mRS- en EXMA-resultate het beide aangetoon dat Cr dikwels teenwoordig is as die chromaat en dus in die Cr(VI)-oksidietoestand voorkom. Daarom was daar besluit om veral op Cr te konsentreer, want nie net is die vorm van Cr relatief maklik oplosbaar nie, maar die Cr(VI)-ioon is ook bekend vir sy karsinogeniese karakter. Die drie fraksies is blootgestel aan die twee verskillende longvloei-stowwe soos beskryf in die eksperimentele gedeelte, waarna die monster verwyder is uit die broeikas en met 'n standaardprotokol voorberei is vir analise met ETAAS. Die tydintervalle wat ondersoek is, was 1 uur, 24 uur, 1 week, 4 weke en 8 weke. In alle gevalle het die konsentrasies 'n toename oor die tydperk getoon, tot op 4 weke, waarna dit in die meeste gevalle afgeplat het vir die KLV, soos aangedui in Figuur 4.

In die geval waar Gamble se oplossing gebruik is, het die data egter nie so 'n duidelike profiel getoon nie. Dit moet egter in aanmerking geneem word dat die konsentrasie van Cr in die Gamble-loogmiddel heelwat laer was as in die geval van KLV (tussen 0,2% en 1% van die KLV-waarde) en dat dit heel digby die deteksielimiet van die instrument is, dus is die foutgrens soveel groter. Daarbenewens is dit duidelik dat in beide gevalle die algemene tendens vir die konsentrasie is om af te neem soos die deeltjiegrootte toeneem. Dit bevestig

dat die meeste Cr-loging uit die fynste fraksie sal plaasvind, en dit is duidelik kommerwekkend, aangesien dit dan ook die gedeelte is wat waarskynlik die langste residensityd in die longe sal hê voordat dit uitgehoes word.

Behalwe vir Cr is daar ook na Pb gekyk, as gevolg van die sterk aanduidings daarvan in die Raman-data, naamlik dat die Cr teenwoordig is as loodchromaat. Dieselfde logingsprofiel is waargeneem vir Pb wat met beide IGP en ETAAS geanaliseer is. Weer eens was dit duidelik uit die resultate in Figuur 4 dat daar 'n toename in Pb-konsentrasie vir alle fraksies is tot op 4 weke, waarna die logingsprofiel 'n afplatting toon. Die konsentrasie neem ook toe soos die deeltjiegrootte toeneem in elke logingsperiode wat ondersoek is. Die verwagting vanaf eerste beginsels bereken, is dat daar minstens 'n drievoudige verhoging in die molêre oplosbaarheid moet wees vir die loodchromaat by die laer pH. Daar is egter gevind dat die toename omtrent honderdvoudig was. Weer eens moet daar opgemerk word dat vir die Gamble-oplossing die konsentrasies heel laag en naby die detekselimiet en soms onder die detekselimiet was. Dit lei egter tog wel tot die gevolgtrekking dat die Pb nie net saam met Cr voorkom nie, 'n feit wat dan ook in beide die mRS- en EXMA-data na vore gekom het.

Dit is duidelik dat genormaliseerde waardes meer insig op die saak sal werp. Die mikrogram Cr wat per kilogram padstof geloog het met die twee verskillende longvloei-stowwe, word in Figuur 5 aangedui. Aangesien die massa monster afgeweg en die volume loogmiddel konstant gehou is en digby die waardes 0,15 g en 15 mL was, word dieselfde prentjie as in Figuur 4 hier vertoon. Die leser se aandag word egter daarop gevestig dat hier van twee assestsels gebruik gemaak is om op een grafiek die beduidende verskil tussen die twee longvloei-stowwe se logingsprofiel aan te dui. Hier is dit duidelik dat met KLV tot 93 dele per miljoen (dpm) uitloog ná 4 weke in die fyn fraksie, in vergelyking met slegs 2 dpm met Gamble se oplossing. Die maksimum Cr-konsentrasie wat geloog is met Gamble se oplossing was slegs 7 dpm vir die 38–63 μm -fraksie ná 8 weke se blootstelling.

Om 'n beter aanduiding van die toksiese en karsinogeniese potensiaal van die padstof te gee, is die persentasie Cr en Pb wat geloog is, bereken deur gebruik te maak van die totale Cr- en Pb-konsentrasies onderskeidelik, soos bepaal met XSFS en aangedui in Tabel 1. Die data word in Figuur 6 getoon. Dit is duidelik dat die persentasie Cr wat van Gamble se vloei-stof sal loog, werklik weglaatbaar klein is en 'n rol sou speel slegs indien kroniese blootstelling aan groot hoeveelhede van die deeltjies sou plaasvind, veral indien dit in die alveoli sou versamel en nie uitgehoes word nie. In teenstelling daarmee is daar egter kommerwekkende groot hoeveelhede, tot 54% van die totale Cr, in die padstof, wat kan uitloog in die boonste gedeelte van die lugweg. Daarby loog ongeveer die helfte van die Cr binne die eerste 24 uur uit. Die persentasie-logingsprofiel is soortgelyk aan die konsentrasieprofiel, met ander woorde, dit neem toe oor die logingsperiode en neem af met deeltjiegrootte. Die Pb-profiel lyk egter heeltemal anders. Eerstens loog tot 97,3% uit na 8 weke in die middelste-grootte-fraksie, wat dan ook die fraksie is wat oor die algemeen die hoogste persentasie logging toon. Dit lei tot die volgende afleidings: eerstens, dat die Pb nie net aan Cr verbind is nie (soos reeds uit van die ander data gesien is); en tweedens, dat die Pb in die 63–38 μm -fraksie tot die grootste mate uitloog in die periode wat ondersoek is. Die hoeveelheid Pb wat uit Gamble se

oplossing loog, is baie laag en bereik nooit waardes hoër as 0,2% nie. Die resultate is soortgelyk aan dié van Hu e.a. (2011), wat mondelingse biobeskikbaarheid ondersoek het. Hulle het bevind dat Cr inderdaad 'n laer biobeskikbaarheid het (5,83%) in vergelyking met Pb (47%). Aangesien ons waardes vir beide Cr en Pb onderskeidelik tienvoudig en dubbel is, is die resultate duidelik kommerwekkend. Verdere ondersoeke na kleiner deeltjiegroottes en ander metale van belang, soos V, Zn, Cu en Mn, word tans uitgevoer.

4. Gevolgtrekkings

Die volgende afleidings kan gemaak word uit hierdie ondersoek:

1. Die chemiese samestelling van die drie deeltjiegroottes is soortgelyk aan dié van die meeste ander gerapporteerde ondersoeke in die literatuur, en is tipies van metaalbesoedelingsprofiel wat in stedelike gebiede voorkom.
2. Die grootste gesondheidsrisiko (gebaseer op berekenings m.b.v. die RAIS-riksomodel) vir menslike blootstelling aan padstofbesoedeling vind plaas as gevolg van mondelingse inname en verdere loging en/of vertering in die verteringstelsel. Die waarde in die orde van 1×10^{-4} vir Cr as Cr(VI) is beduidend hoër as die algemene grenswaarde van 1×10^{-5} .
3. Die aanvanklike bevindings van Barrett e.a. (2010) wat die teenwoordigheid van PbCrO₄ en Pb-gesoorbeerde goethiet in die <38 µm- en 38–63 µm-fraksies aangetoon het, is in hierdie studie bevestig m.b.v. onderskeidelik RB-EXMA- enkeldeeltjemetings en mRS.
4. Daar het uit die <38 µm- en 38–63 µm-fraksies onderskeidelik 54% Cr en 97% Pb van die totale Cr en Pb geloog nadat dit aan kunsmatige lisosomale longvloeistof blootgestel was vir 'n periode van 4 weke in die geval van Cr en 8 weke in die geval van Pb. As in ag geneem word dat hierdie ondersoek op die inasembare gedeelte van die padstof gekonsentreer het, toon dit 'n beduidende gesondheidsrisiko vir menslike blootstelling hieraan aan.

5. Tabele en figure

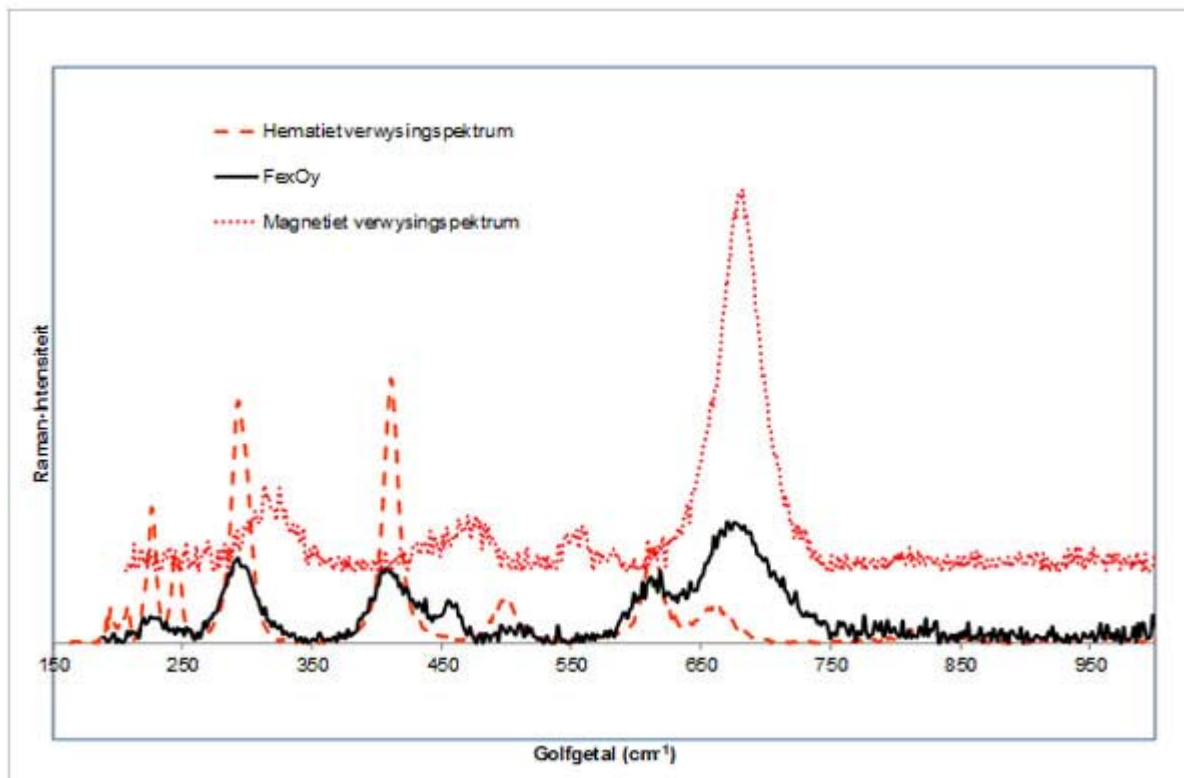
Tabel 1. Elementkonsentrasies van die drie verskillende deeltjiegroottes padstof, bepaal met behulp van XSFS.

Element- konsentrasie		Deeltjiegrootte (XSFS-resultate)		
		<38 µm	63-38 µm	125-63 µm
Hoof elemente	Mg (%)	1,01	0,99	
	Al (%)	4,93	3,98	4,27
	Si (%)	25,23	25,30	47,03
	S (%)	0,46	0,44	0,30
	K (%)	1,33	1,00	1,09
	Ca (%)	7,43	6,52	4,64

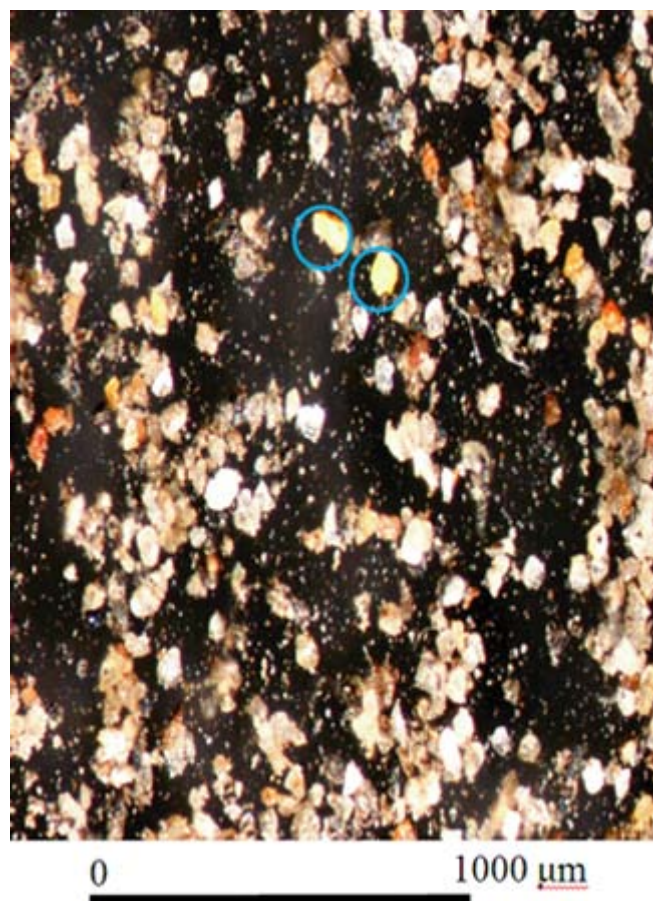
	Ti (%)	0,32	0,28	0,22
	Fe (%)	3,82	3,26	2,52
	Mo (%)	0,50	0,50	0,53
Spoorelemente	Zn (dpm)	1 055	750	477
	Cl (dpm)	853	842	816
	Mn (dpm)	612	517	372
	Cu (dpm)	598	435	313
	Ba (dpm)	536	610	491
	Pb (dpm)	238	169	109
	Zr (dpm)	232	362	265
	Cr (dpm)	171	179	142
	Sr (dpm)	113	116	112
	V (dpm)	71	71	69

Tabel 2. Resultate van die risikoanalise deur gebruik te maak van die Risk Assessment Information System (RAIS) risikorekenaar.

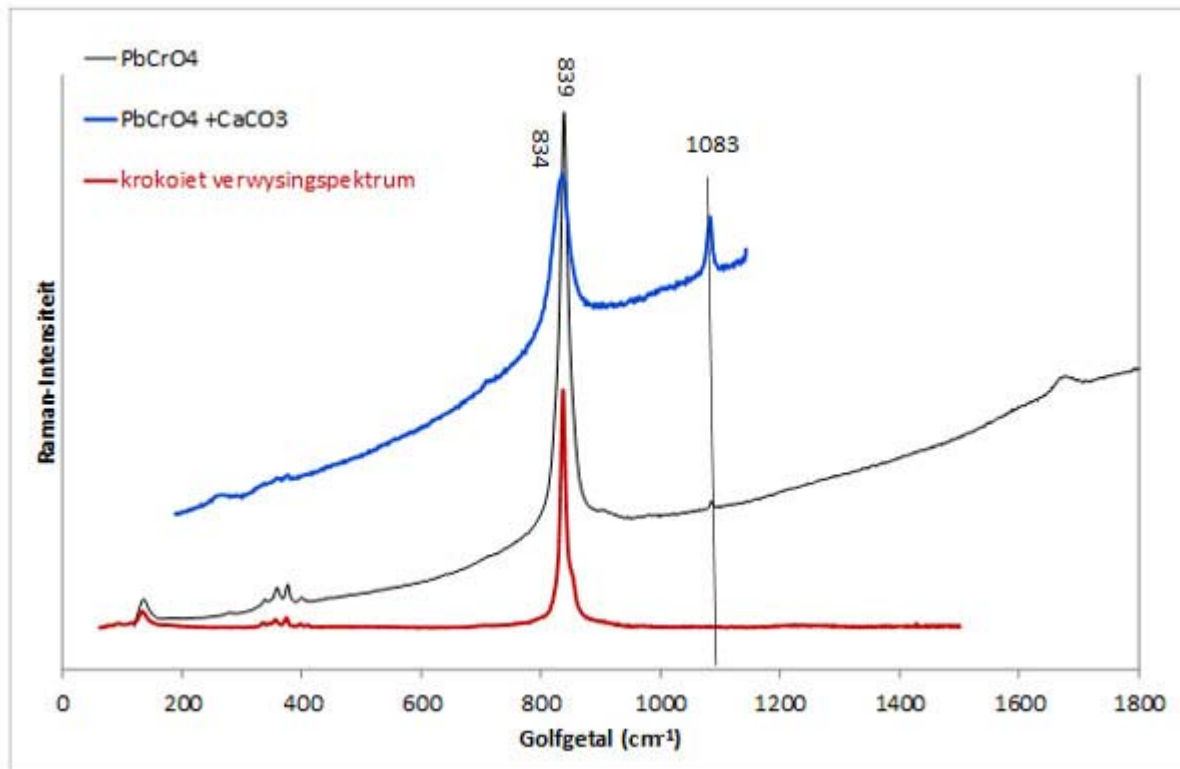
Fraksie	Inademingsrisiko		Verteringsrisiko		Totale risiko
	Pb	Cr	Pb	Cr	
<38 μm	$7,7 \times 10^{-12}$	$9,8 \times 10^{-8}$	$5,1 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$
63–38 μm	$5,5 \times 10^{-12}$	$1,0 \times 10^{-7}$	$3,6 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$
125–63 μm	$3,5 \times 10^{-12}$	$8,2 \times 10^{-8}$	$2,3 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$



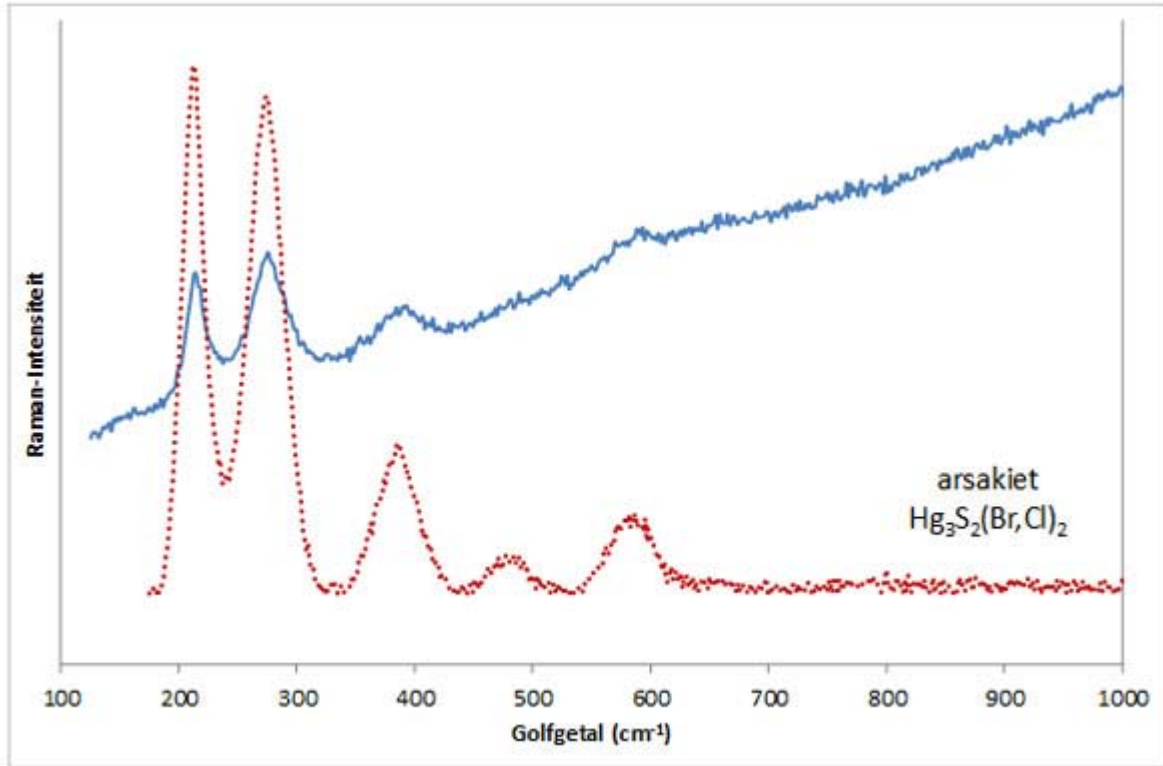
Figuur 1. Ramanspektrum van gemengde ysteroksiede teenwoordig in die <38 μm -fraksie, met verwysingspektra van magnetiet en hematiet.



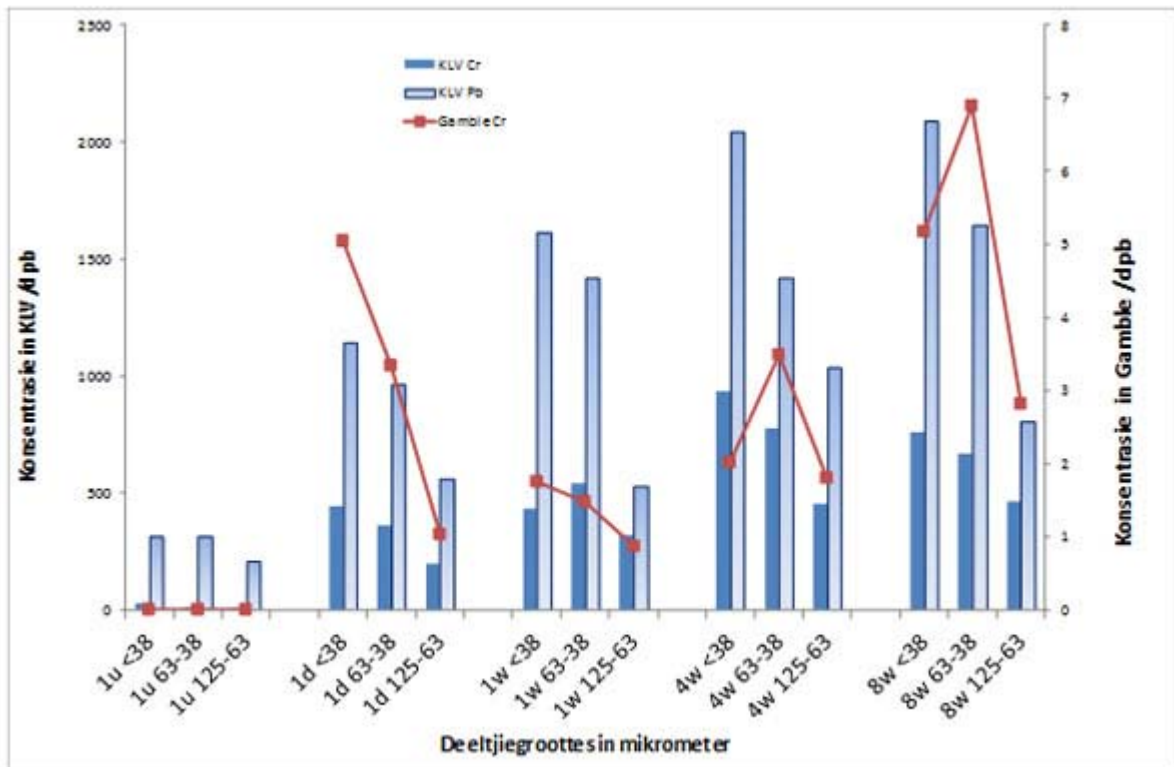
Figuur 2(a). Opties-mikroskopiese beeld van die tipiese geel deeltjies wat as krokoïet oftewel loodchromaat geïdentifiseer is met Ramanspektroskopie.



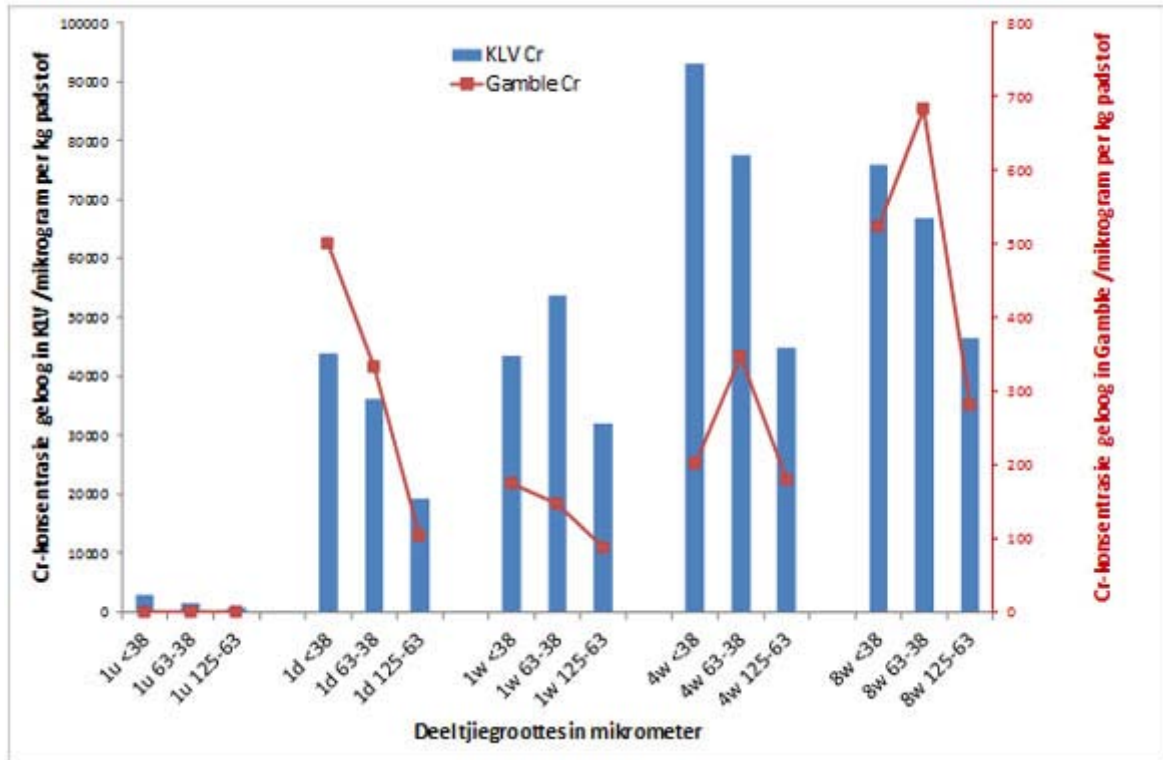
Figuur 2(b). Ramanspektra van loodchromaat wat sonder en met kalsiet voorkom in die <38 μm -fraksie.



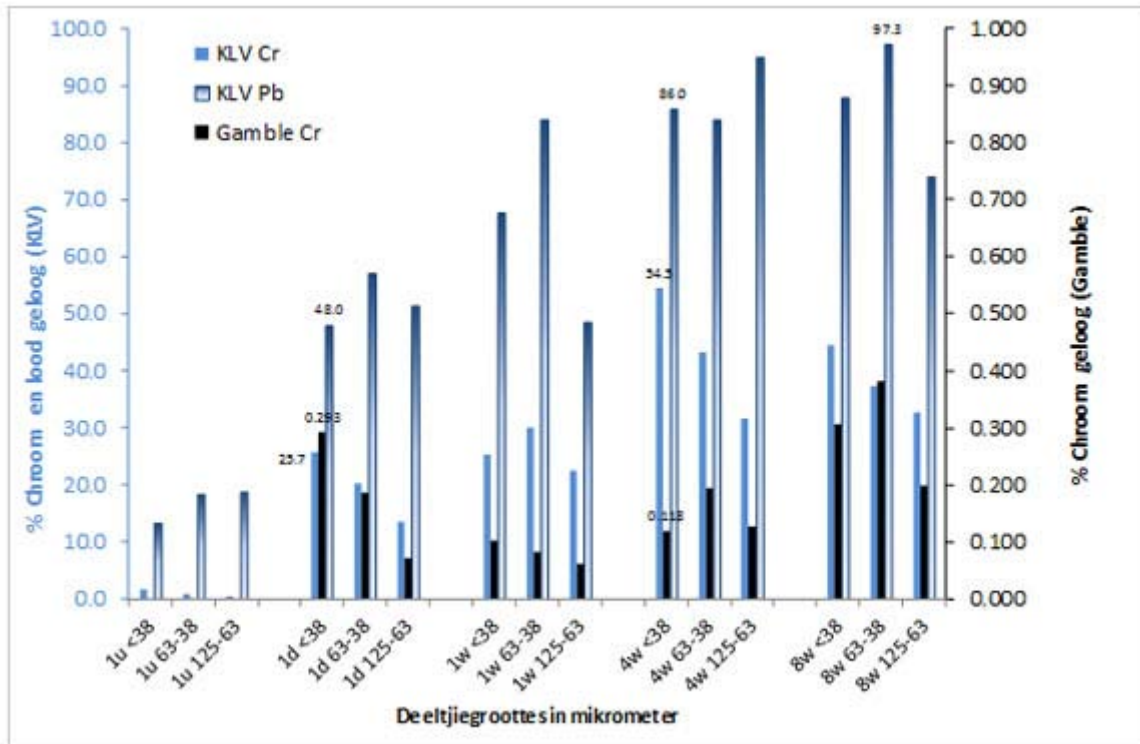
Figuur 3. Ramanspektrum van 'n helder geel deeltjie (in blou) en 'n verwysingspektrum (in bruin) van arsakiet.



Figuur 4. Cr- en Pb-konsentrasies in kunsmatige longvloeistowwe (Gamble se oplossing by pH = 7,35 en die kunsmatige lisosomale vloeistof by pH = 4,5) na loging by 37°C vir tydperke van 1 uur tot 8 weke.



Figuur 5. Mikrogram Cr per kg padstof-konsentrasies in die twee verskillende kunsmatige longvloeistowwe (Gamble se oplossing by pH = 7,35 en die kunsmatige lisosomale vloeistof by pH = 4,5) na loging by 37°C vir tydperke van 1 uur tot 8 weke.



Figuur 6. Persentasie Cr en Pb geloog bereken relatief tot die totale Cr- en Pb-konsentrasie soos bepaal met XSFS. In die geval van Cr word die data na logging by 37°C vir tydperke van 1 uur tot 8 weke vir beide Gamble se oplossing by pH = 7,35 en die kunsmatige lisosomale vloeistof by pH = 4,5 gegee en in die geval van Pb slegs laasgenoemde.

Bibliografie

Al-Khashman O. 2007. The investigation of metal concentrations in street dust samples in Aqaba city, Jordan. *Environmental Geochemistry and Health*, 29:197-207.

Amato F., M. Pandolfi, M. Viana, X. Querol, A. Alastuey en T. Moreno. 2009. Spatial and chemical patterns of PM10 in road dust deposited in urban environment. *Atmospheric Environment*, 43:1650–9.

Anbalagan G., G. Sankarib, S. Ponnusamyc, R. Thilak kumard en S. Gunasekaraneet. 2009. Investigation of silicate mineral sanidine by vibrational and NMR spectroscopic methods. *Spectrochimica Acta A*, 74:404-9.

Barrett J.S., K.G. Taylor, K. Hudson-Edwards, J.M. Charnock. 2010. Solid-Phase Speciation of Pb in Urban Road Dust Sediment: A XANES and EXAFS Study. *Environmental Science and Technology*, 44:2940–6.

- Bian B. en W. Zhu. 2009. Particle size distribution and pollutants in road-deposited sediment in different areas of Zhengjiang, China. *Environmental Geochemistry and Health*, 31:511-20.
- Bučko M.S., T. Magiera, L.J. Pesonen en B. Janus. 2010. Magnetic, geochemical, and microstructural characteristics of road dust on roadsides with different traffic volumes – case study from Finland. *Water, Air and Soil Pollution*, 209:295-306.
- Charlesworth, S.M. en J.A. Lees. 1999. The distribution of heavy metals in deposited dusts and sediments, Coventry, UK. *Environmental Geochemistry and Health*, 21:97–115.
- Charlesworth S.M., E. De Miguel en A. Ordóñez. 2011. A review of the distribution of particulate trace elements in urban terrestrial environments and its application to considerations of risk. *Environmental Geochemistry and Health*, 33:103-23.
- Chen J., W. Wang, H. Liu en L. Ren. 2012. Determination of road dust loadings and chemical characteristics using resuspension. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184:1693–1709.
- Columban Ph., S. Cherifi en G. Despert. 2008. Raman identification of corrosion products on automotive galvanized steel sheets. *Journal of Raman Spectroscopy*, 39(7):881-6.
- Colombo C., P.J. Hooker en C.P. Nathanail. 2008. Risk-based characterization of lead in urban soils. *Chemical Geology*, 226:340–51.
- Dockery D.W., C.A. Pope, X. Xu, J.D. Spengler, J.H. Ware en M.E. Fay. 1993. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *The New England Journal of Medicine*, 329:1753–9.
- Fujiwara F., R.J. Rebagliati, L. Dawidowski, D. Gómez, G. Polla, V. Pereyra en P. Smichowski. 2011. Spatial and chemical patterns of size fractionated road dust collected in a megacity. *Atmospheric Environment*, 45:1497-1505.
- Hooker P.J. en C.P. Nathanail. 2006. Risk-based characterization of lead in urban soils. *Chemical Geology*, 226:340–51.
- Hu X., Y. Zhang, J. Luo, T. Wang, H. Lian en Z. Ding. 2011. Bioaccessibility and health risk of arsenic, mercury and other metals in urban street dusts from a mega-city, Nanjing, China. *Environmental Pollution*, 159:1215-21.
- Hunt A., J.L. Abraham, B. Judson en C.L. Berry. 2003. Toxicologic and Epidemiologic Clues from the Characterization of the 1952 London Smog Fine Particulate Matter in Archival Autopsy Lung Tissues. *Environmental Health Perspectives*, 111:1209-14.
- Jacobs L., A. Buczynska, C. Walgraeve, A. Delcloo, S. Potgieter-Vermaak, R. Van Grieken, K. Demeestere, J. Dewulf, H. van Langenhove, H. de Backer, B. Nemery en T.S. Nawrot. 2012. Acute changes in pulse pressure, as a marker of arterial stiffness, and constituents of particulate air pollution in elderly. *Environmental Research*, 117:60-7.

- Kennedy N.J. en W.C. Hinds. 2002. Inhalability of large solid particles. *Journal of Aerosol Science*, 33:237-55.
- Lippmann M., K. Ito, J.S. Hwang, P. Maciejczyk en L.C. Chen. 2006. Cardiovascular effects of nickel in ambient air. *Environmental Health Perspectives*, 114:1662-69.
- Okorie A., J. Entwistle en J.R. Dean. 2012. Estimation of daily intake of potentially toxic elements from urban street dust and the role of oral bioaccessibility testing. *Chemosphere*, 86:460-67.
- Ospitali F., D.C. Smith en M. Lorblanchet. 2006. Preliminary investigations by Raman microscopy of prehistoric pigments in the wall-painted cave at Roucadour, Quercy, France. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37:1063-107.
- Pope C.A., M.J. Thun, M.M. Namboodiri, D.W. Dockery, J.S. Evans en F. Speizer. 1995. Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 151:669-74.
- Shi G., Z. Chen, C. Bi, L. Wang, J. Teng, Y. Li en S. Xu. 2011. A comparative study of health risk of potentially toxic metals in urban and suburban road dust in the most populated city of China. *Atmospheric Environment*, 45(3):764-71.
- Skoog D.A., F.A. Holler en S.R. Crouch. 2007. Principles of Instrumental Analysis, 6th Ed. Oxford: Brooks/Cole.
- Stanek L.W., J.D. Sacks, S.J. Dutton en J-J. B. Dubois. 2011. Attributing health effects to apportioned components and sources of particulate matter: An evaluation of collective results. *Atmospheric Environment*, 45:5655-63.
- Sorensen M., R.P. Schins, O. Hertel en S. Loft. 2005. Transition metals in personal samples of PM_{2.5} and oxidative stress in human volunteers. *Cancer, Epidemiology, Biomarkers and Prevention*, 14:1340-43.
- Van Espen, P. 1984. A program for the processing of analytical data (DPP). *Cancer, Epidemiology, Biomarkers and Prevention*, 165:31-49.
- Yuen J.Q., P.H. Olin, H.S. Lim, S.G. Benner, R.A. Sutherland en A.D. Ziegler. 2012. Accumulation of potentially toxic elements in road deposited sediments in residential and light industrial neighborhoods of Singapore. *Journal of Environmental Management*. 101:151-63.

Ontvang: 25 Junie 2012
Geplaas: 24 Oktober 2012