

Kromi ja sen (II, III)- yhdisteet

HTP-ARVON PERUSTELUMUISTIO

Yksilöinti ja ominaisuudet

CAS No:	7440-47-3 (metalli)
EINECS No:	-
EEC No:	-
Kaava:	Cr
Synonyymit:	-
Molekyylipaino:	52
Tiheys:	7,2
Sulamispiste:	1850-1900 °C
Kiehumispiste:	2200 C

Kromi on puhtaana siniharmaa, epäjalo metalli. Se ei liukene veteen eikä orgaanisiin liuottimiin.

Kromin II- ja III- arvoisista yhdisteistä tärkeimpiä ovat kromiitti (FeOCr₂O₃), emäksinen kromisulfaatti, kromi(III)oksidi, kromi(III)kloridi, kromi(II)kloridi, kromi(III)nitraatti, kromi(III)sulfaatti, kromi(III)hydroksidi ja kromiasetaatti sekä kromi(III)lignos-ulfonaatit.

Varoitusmerkit

R-lauseet:

Esiintyminen ja käyttö

Kromi esiintyy luonnossa lähinnä kromiittina, jota louhitaan myös Suomessa Kemin kaivoksella. Suomen kromivarannoiksi on arvioitu 12 miljoonaa tonnia kromia (Barnhart, 1997). Kromiittia käytetään raaka-aineena Tornion ferrokromitehtaalla, josta ferrokromi siirtyy Tornion terästehtaalle ruostumattoman teräksen valmistukseen. Vuonna 1990 saatiin kromirikastetta 490 000 tonnia ja ferrokromia 157 000 tonnia. Kromiittia on käytetty myös valimohiekkana.

Kemin kromiittikaivoksella oli vuonna 1987 keskimääräinen kromin hengitysvyöhykepitoisuus 22 ug/m³. Kuusiarvoista kromia ei havaittu (Huvinen ja muut, 1996; Huvinen, 2002).

Tornion ferrokromitehtaan uuniosastolla keskimääräinen pölypitoisuus työilmassa oli 1,5 mg/m³. Pölyn kromipitoisuus oli keskimäärin 5-10 %, vaikkakin myös 20-30 %:n kromipitoisuuksia esiintyi. Kuusiarvoisen kromin osuus oli vain 0,1-0,3 % kromin kokonaismäärästä. Muualla ferrokromitehtaassa keskimääräinen pölypitoisuus oli 2,4 mg/m³ (Huvinen, 2002).

Tornion terässulatossa kokonaispölypitoisuus oli 1,8 mg/m³, ja sisälsi 2-4 % kromia.

Kylmävalssaamossa kokonaispölypitoisuus oli keskimäärin vain 0,3-0,5 mg/m³ (Huvinen, 2002).

Aiemmat pölypitoisuudet ovat olleet korkeampia, ja työilman pölypitoisuus on vähentynyt vuodesta 1970 aina 1990-luvun alkuun 17 % vuodessa Kemin kaivoksessa, Tornion ferrokromitehtaassa ja terässulatossa. Kylmävalssaamossa pitoisuudet ovat aina olleet alhaisia (Huvinen, 2002).

Kromin III- arvoisia yhdisteitä käytetään lähinnä nahan parkitsemisessa (emäksinen kromisulfaatti) ja pigmenteissä (kromi(III)oksidi) sekä pintakäsittelyssä koristekromaukseen (esim. kromikloridi ja kromisulfaatti). Nahan parkitsemisessa kokonaiskromipitoisuudeksi on mitattu keskimäärin 38,8 ug/m³ (vaihteluväli 0,2-54 ug/m³). Tutkijoiden mukaan altistuminen VI-arvoiselle kromille oli hyvin vähäistä (Stern ja muut, 1987).

Kromilignosulfonaatteja on valmistettu Suomessa yhdessä selluloosatehtaassa jäteliemen lignosulfonihapoista. Niitä käytetään öljyntuotannon apuaineina. Kromilignosulfonaatin tuotannossa työilmapitoisuudeksi hengitysvyöhykkeellä on mitattu 5-230 ug Cr/m³ (Kiilunen ja muut, 1983). Pölystä 30 % oli alle 5 um läpimitaltaan.

Aineenvaihdunta

Kromille altistutaan työssä lähinnä hengitysteitse tai ihokosketuksesta. Hengitysteistä imeytymiseen vaikuttavat kromiyhdisteen kemialliset, fysikaaliset ja hiukkasgeometriset ominaisuudet.

Vesiliukoisista kromi(III)-yhdisteistä imeytynee noin 5-10 % hengitysteistä. Veressä 95 % kromi (III)-ionista on sitoutunut valkuaisaineisiin, kuten transferriniin.

Imeytyneestä kromista vähintään 80 % erittyy virtsaan ja pienempi osa ulosteen mukana.

Kuusiarvoinen kromi, joka on yleensä liukoisempi ja myrkyllisempi kuin kolmiarvoinen, pelkistyy elimistössä kolmiarvoiseksi. Suurimmat kudospitoisuudet havaitaan keuhkoissa, joiden kromipitoisuus kasvaa iän mukana ilmeisesti ilman kautta kulkeutuneiden liukenemattomien kromihiukkasten laskeutuessa keuhkoihin (Baselt, 2000).

Kromilignosulfonaatti imeytyy hengitysteitse nopeasti. Sen puoliintumisaika virtsassa oli vain 4-10 tuntia, kun esim. hitsaushuuruista VI- arvoisen kromin erityksen puoli-aika oli 15-41 tuntia (Kiilunen ja muut, 1983).

Terveysvaikutukset

Ihmisiä koskevat tiedot

Jotkut III- arvoiset kromiyhdisteet, kuten kromi(III)fluoridi, kromi(III)oksidi, kromi(III)hydroksidi ja kromi(III)sulfaatti, ovat mahdollisesti ärsyttäviä tai syövyttäviä.

Herkistymisiä III- arvoiselle kromille on kuvattu mm. nahan parkitsijoilla (Estlander ja muut, 2000; Jolanki ja muut, 2001) ja nahkatuotteille altistuneilla (Freeman, 1997; Jolanki ja muut, 2001; Hansen ja muut, 2002; Hansen ja muut, 2003), mutta ne ovat harvinaisempia kuin VI-arvoisen kromin aiheuttamat.

Hengitysteiden herkistymisiä on kuvattu (Novey ja muut, 1983). Kromille pintakäsittelytyössä

altistuneilla astmaatikoilla havaittiin positiivinen reaktio kromisulfaatile ns. Prick- testissä (Park ja muut, 1994). Tapaturmaisesti kromimalmin pölylle altistu-neella miehellä todettiin RADS (Reactive Airways' Dysfunction Syndrome). Iho- ja hengitystiekokeissa havaittiin positiivinen reaktio kromiitille. Astmaoireet jatkuivat ainakin kahdeksan vuotta tapahtuman jälkeen (Nagasaka ja muut, 1995).

Työntekijöiden terveydentilaa kromiittikaivoksella ja ferrokromi- sekä terästehtaassa on selvitetty suomalaisissa tutkimuksissa (Huvinen ja muut, 1996; Huvinen ja muut, 2002; Huvinen, 2002). Tutkijoiden mukaan 23 vuoden keskimääräinen työskentely nykyaikaisessa ferrokromin ja ruostumattoman teräksen tuotannossa ei johda pienille kuusiarvoisen ja kolmiarvoisen kromin, nikkelin ja molybdeenin pölyjen ja huuруjen pitoisuuksille altistuneilla keuhkojen toimintatesteissä tai röntgenkuvauksissa havaittaviin muutoksiin. Kolmiarvoiselle kromille altistuneilla esiintyi enemmän hengitystieoireita kuin vertailuryhmällä (Huvinen ja muut, 2002).

Kromiittikaivoksella työskentelevillä esiintyi enemmän laskua keuhkojen toimintako-keissa kuin vertailuryhmällä. Tutkijoiden mukaan tämä johtui aiemmista suuremmista pölypitoisuuksista (Huvinen ja muut, 2002).

Suomalaisessa tutkimuksessa selvitettiin myös lähinnä kolmiarvoiselle kromille altistuneiden nenän limakalvon tilaa ja oireilua (Huvinen ja muut, 2002). Tutkituilla, keskimäärin 23 vuotta altistuneilla työntekijöillä, ei esiintynyt selviä kliinisiä oireita tai solumuutoksia nenän limakalvolla lukuun ottamatta mahdollisesti pölyaltistuksesta johtuneista nenän limakalvomutoksista ja erityksen muutoksista.

Eläinkokeiden havainnot

Kromiyhdisteiden välitöntä myrkyllisyyttä kuvaava LD50 suun kautta rotilla on kromi(III)nitraatille 3250 mg/kg sekä kromi(III)kloridille ja kromi(II)kloridille 1870 mg/kg.

Kromi(III)oksidin ja emäksisen kromisulfaatin myrkyllisyyttä hengitysteitse tutkittiin rotilla, jotka altistettiin 13 viikon ajan pitoisuudelle 3, 10 tai 30 mg kromia/m³ kuusi tuntia päivässä viitenä päivänä viikossa (Derelanko ja muut, 1999). Molemmilla yhdisteillä havaittiin patologisia muutoksia kaikilla pitoisuuksilla imukudoksessa ja hengitysteissä. Emäksisen kromisulfaatin aiheuttamat muutokset olivat voimakkaam-mat kuin kromioksidin aiheuttamat.

Kaniineilla havaittiin keuhkorakkuloiden syöjäsoluissa morfologisia ja toiminnallisia muutoksia, kun niitä altistettiin pitoisuudelle 0,6 mg kromia/m³ kuusi tuntia päivässä viitenä päivänä viikossa 4-6 viikon ajan (DECOS, 1998).

Altistettaessa kaniineita neljän kuukauden ajan pitoisuudelle 0,6-2,3 mg kromia/m³ krominitraattina viitenä päivänä viikossa kuusi tuntia päivässä havaittiin tulehduksellisia muutoksia sekä makrofageissa (syöjäsolut) että keuhkojen interstitiaalitallassa (Johansson ja muut, 1987).

HTP- arvon perusteet

Kromin HTP- arvoa asetettaessa keskeisiä ovat sen ärsytysvaikutukset, joista on saatu viitteitä koe-eläimillä neljän kuukauden altistuksessa pitoisuudesta 0,6 mg/m³ alkaen.

Kolmiarvoiselle kromille suomalaisessa kromiittikaivoksessa ja jatkojalostuksessa altistuneilla esiintyi enemmän hengitystieoireita ja kaivostyöntekijöiden osalta myös vertailuryhmää alemmat keuhkojen toimintakokeiden tulokset, joiden arveltiin johtuvan aiemmasta altistumisesta suuremmille pitoisuuksille ja mahdollisesti osittain kuitumaisille epäpuhtauksille.

Tutkimuksen aikainen mediaani kokonaiskromipitoisuus kaivoksella oli 0,022 mg/m³ (Huvinen ja muut, 1996) ja aritmeettinen keskiarvo 0,015 tai 0,080 mg/m³ (keskimäärin 0,054 mg/m³) työntekijäryhmästä riippuen (Huvinen ja muut, 1997). Kun kiinteistä mittauspisteistä otetut lähes tuhat näytettä osoittivat pölypitoisuuden koko tutkimus-kohteessa vähentyneen 17 % vuodessa vuoden 1970 jälkeen, voidaan karkeasti arvioida tutkimuksen aikuiselle nykytasolle tullun noin 0,4-1,2 mg/m³ keskipitoisuustasosta. Mahdollisten kuitujen vaikutusta on vaikeampi arvioida.

Kemian työsuojeluneuvottelukunta esittää, että kromin haitallisia vaikutuksia voidaan vähentää pysyttämällä voimassa oleva kahdeksan tunnin vertailuajan HTP-arvo 0,5 mg/m³ edelleen voimassa.

Eri asettajien ilman epäpuhtauksien raja-arvojen vertailu

Eri maissa on voimassa seuraavanlaisia työilman kromipitoisuuden raja-arvoja.

Asettaja	Vuosi	Vertailuaika						Huomautus
		8 h		15 min		Hetkellinen		
		ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	
Suomi	2002	-	0,5	-	-	-	-	Cr: na
Ruotsi	2000	-	0,5	-	-	-	-	Cr: na
Norja	2003	-	0,5	-	-	-	-	Cr: na
Tanska	2002	-	0,5	-	-	-	-	Cr: na
Hollanti	2002	-	0,5	-	1	-	-	Cr: na
Saksa	1999	-	-	-	-	-	-	-
Englanti	2002	-	0,5	-	-	-	-	Cr: na
ACGIH	2003	-	0,5	-	-	-	-	Cr: na
EU	2004	-	2	-	-	-	-	-
Ehdotus, Suomi	2004	-	0,5	-	-	-	-	Cr: na

Viitteet

Barnhart, J (1997): Occurrences, Uses, and Properties of Chromium, Regul Toxicol Pharmacol 26, S3-S7.

- Baselt, R C (2000): Disposition of Toxic Drugs and Chemicals in Man, 5. painos, Chemical Toxicology Institute, Foster City, CA, 184-186.
- DECOS (1998): Chromium and Its Inorganic Compounds. Health-Based Recommended Occupational Exposure limits, Health Council of the Netherlands, Vol 1998/01 WGD, 66 s.
- Derelanko, M J, Rinehart, W E, Hilaski, R J, ja muut (1999): Thirteen-Week Subchronic Rat Inhalation Toxicity Study with a Recovery Phase of Trivalent Chromium Compounds, Chromic Oxide and Basic Chromium Sulfate, *Toxicol Sci* 52, 278-288.
- Elbetieha, A ja Al-Hamood, M H (1997): Long- Term Exposure of Male and Female Mice to Trivalent and Hexavalent Chromium Compounds: Effect on Fertility, *Toxicol* 116, 39-47.
- Estlander, T, Jolanki, R ja Kanerva, L (2000): Occupational Allergic Contact Dermatitis from Trivalent Chromium in Leather Tanning, *Contact Dermatitis* 43, 114.
- Freeman, S (1997): Shoe Dermatitis, *Contact Dermatitis* 36, 247-251.
- Hansen, M B, Rydin, S, Menne, T, ja muut (2002): Quantitative Aspects of Contact Allergy to Chromium and Exposure to Chrome-Tanned Leather, *Contact Dermatitis* 47, 127-134.
- Hansen, M B, Johansen, J D ja Menne, T (2003): Chromium Allergy: Significance of Both Cr(III) and Cr(VI), *Contact Dermatitis* 49, 206-212.
- Huvinen, M (2002): Exposure to Chromium and its Long-term Health Effects in Stainless Steel Production, Kuopio University Publications D. Medical Sciences 287, 108 p.
- Huvinen, M, Oksanen, L, Kalliomäki, K, ja muut (1997): Estimation of Individual Dust Exposure by Magnetopneumography in Stainless Steel Production, *Sci Total Environ* 199, 133-139.
- Huvinen, M, Uitti, J, Zitting, A, ja muut (1996): Respiratory Health of Workers Exposed to Low Levels of Chromium in Stainless Steel Production, *Occup Environ Med* 53, 741-747.
- Huvinen, M, Uitti, J, Oksa, P, ja muut (2002): Respiratory Health Effects of Long-Term Exposure to Different Chromium Species in Stainless Steel Production, *Occup Med* 52, 203-212.
- Huvinen, M, Mäkitie, A, Järventaus, H, ja muut (2002): Nasal Cell Micronuclei, Cytology and Clinical Symptoms in Stainless Steel Production Workers Exposed to Chromium, *Mutagenesis* 17, 425-429.
- Johansson, A, Robertson, B, Curstedt, T, ja muut (1987): Alveolar Macrophage Abnormalities in Rabbits Exposed to Low Concentrations of Trivalent Chromium, *Environ Res* 44, 279-293.
- Jolanki, R, Kanervo, K, Estlander, T, ja muut (2001): Kromin, nikkelin ja koboltin aiheuttama työperäinen allerginen kosketushottuma, *Suomen Lääkärilehti* 56, 2765-2770.
- Kiilunen, M, Kivistö, H, Ala-Laurila, P, ja muut (1983): Exceptional Pharmacokinetics of Trivalent Chromium during Occupational Exposure to Chromium Lignosulfonate Dust, *Scand J Work Environ Health* 9, 265-271.
- Nagasaka, Y, Nakano, M, Tohda, Y, ja muut (1995): Persistent Reactive Airway Dysfunction Syndrome after Exposure to Chrome Salts, *Jap J Thoracic Dis* 33, 759-764.

Novoy, H S, Habib, M ja Wells, I D (1983): Asthma and IgE Antibodies Induced by Chromium and Nickel Salts, *J Allergy Clin Imm* 72, 407-412.

Park, H S, Yu, H J, ja Jung, K S (1994): Occupational Asthma Caused by Chromium, *Clin Exp Allergy* 24, 676-681.

Stern, F B, Beaumont, JJ, Halperin, W E, ja muut (1987): Mortality of Chrome Leather Tannery Workers and Chemical Exposures in Tanneries, *Scand J Work Environ Health* 13, 108-117.