



Il monitoraggio del cromo esavalente in qualità dell'aria

M.Galletti

ARPA Umbria, Unità Operativa Laboratorio Multisito

La qualità dell'aria nella Conca Ternana

I dati di qualità dell'aria in Umbria evidenziano la presenza di un' elevata concentrazione di metalli sia nel particolato sospeso che nelle deposizioni atmosferiche della Conca Ternana. Tale area ha caratteristiche orografiche e meteorologiche che non favorisce la dispersione degli inquinanti in essa emessi. In particolare, il polo siderurgico, specializzato nella produzione di acciai speciali, risulta essere il maggior responsabile degli elevati livelli di Cr e Ni misurati in atmosfera, tanto più elevate quanto più prossime al punto di emissione.

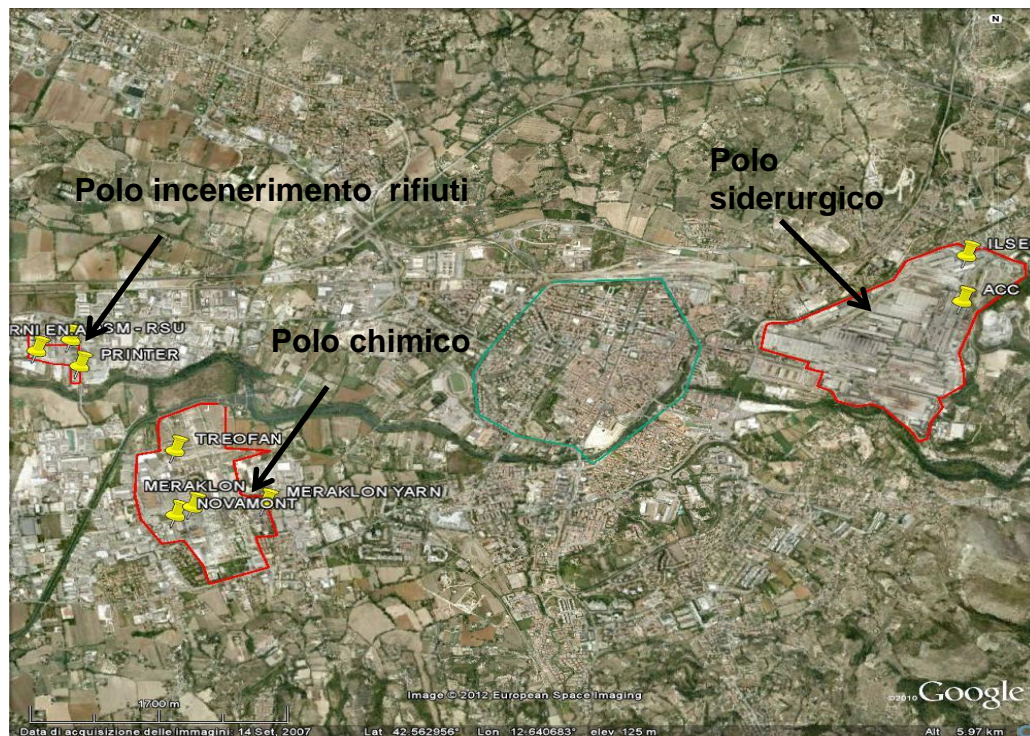
Polo siderurgico:

produzione e lavorazione
acciai speciali di seconda fusione

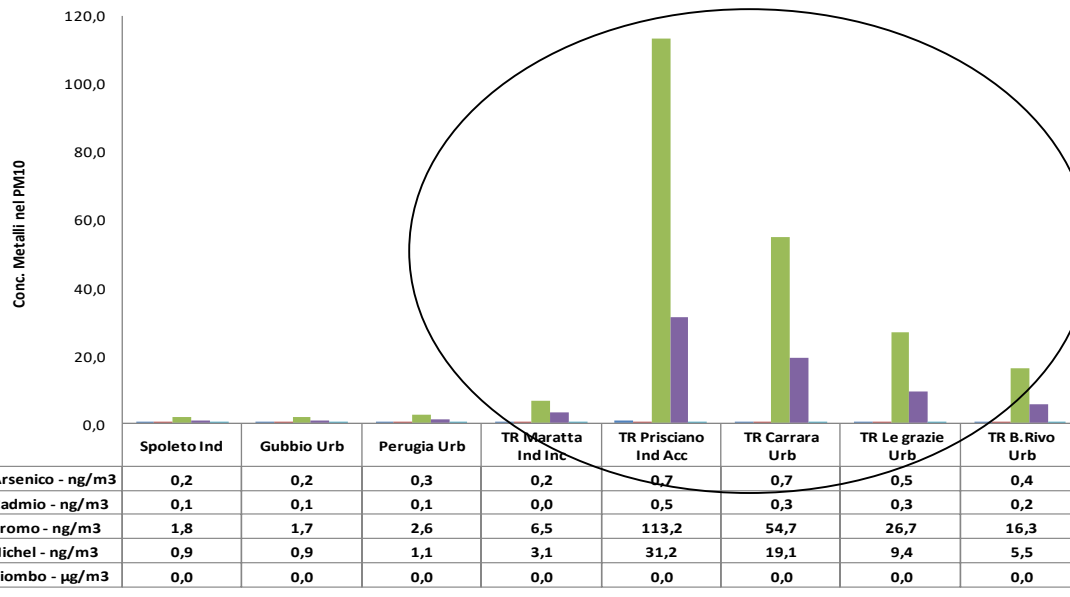
Polo chimico: produzione e lavorazione
polipropilene e
polimeri biodegradabili

Polo rifiuti:

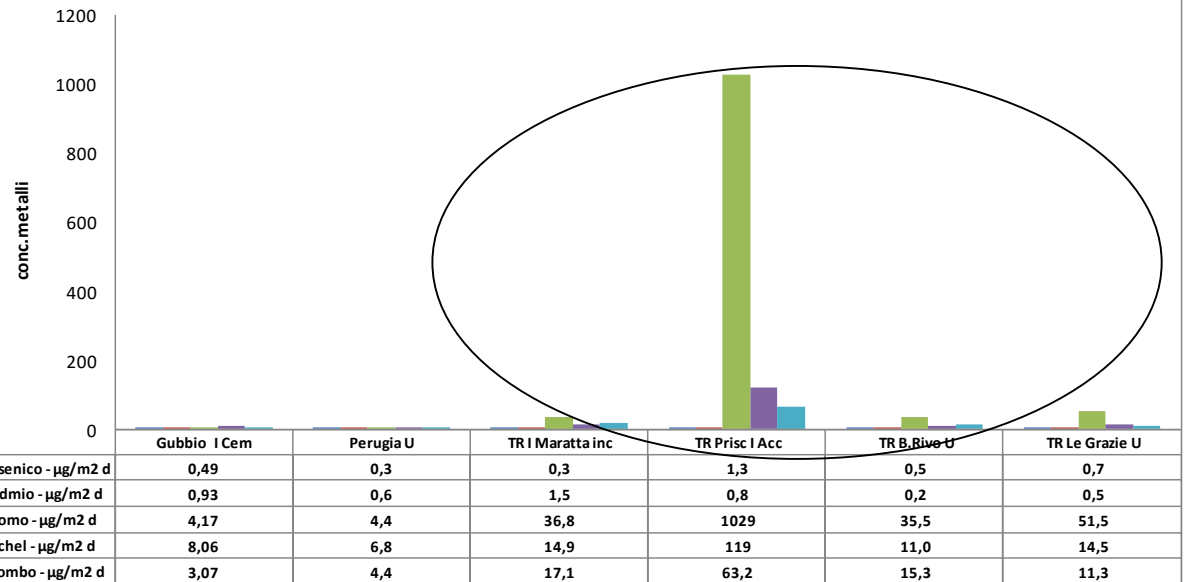
termovalorizzatori di RSU e
rifiuti speciali



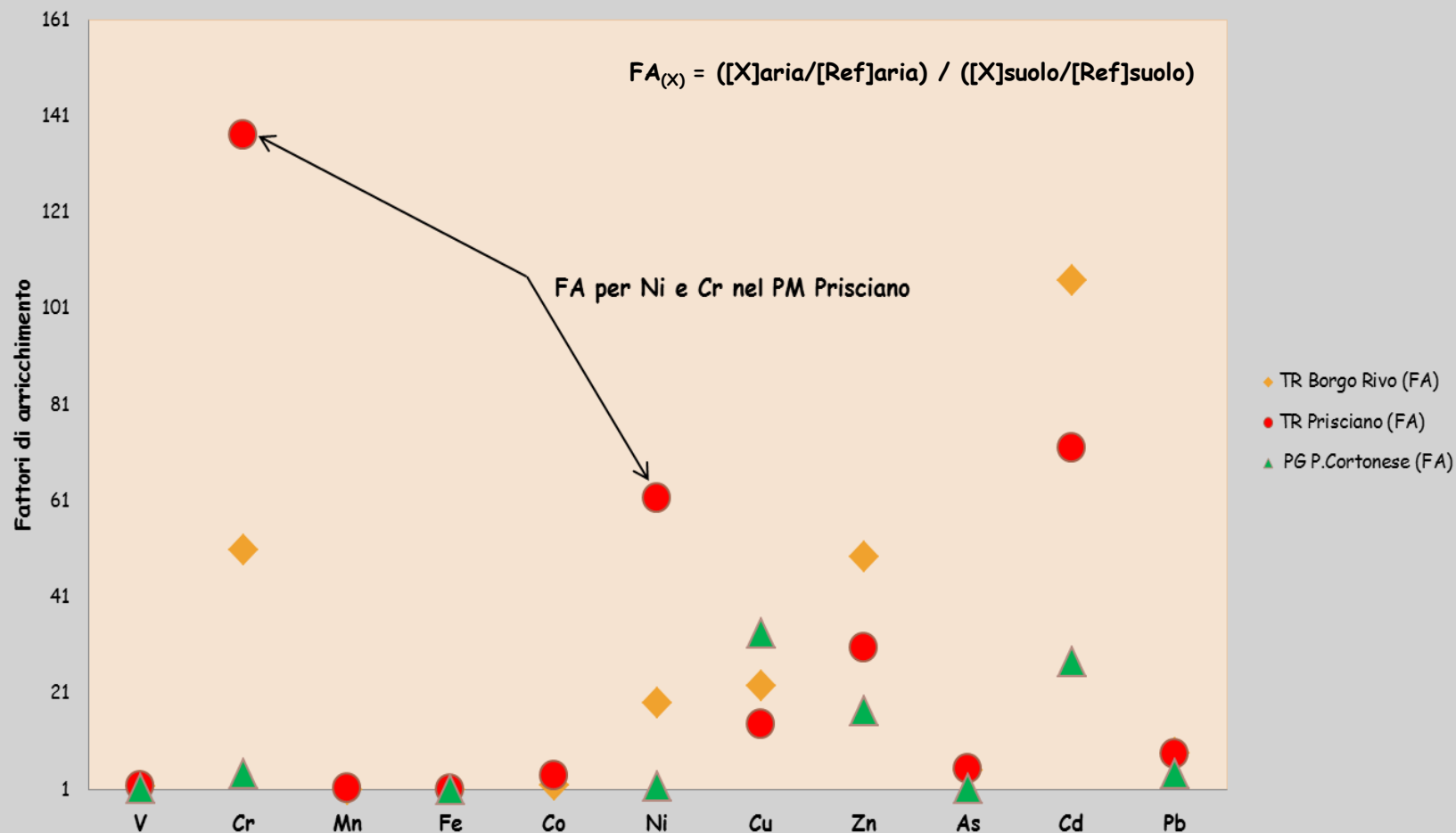
Metalli nel PM10 (ng/m³), media 2015-2016



Metalli nelle deposizioni µg/m²d, media 2015-16.



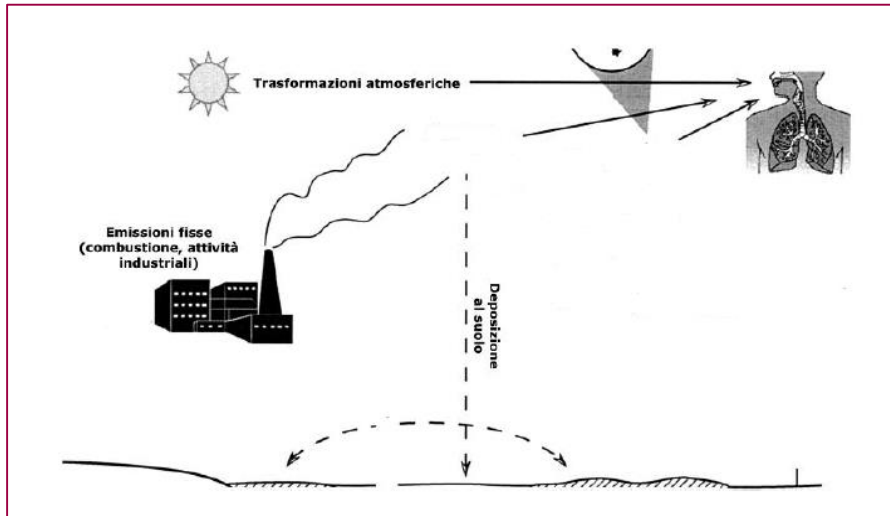
Fattori di arricchimento di alcuni metalli nel PM10 calcolati rispetto alla loro abbondanza in un suolo medio umbro.



I fattori di arricchimento(FA) mostrano il grado di arricchimento dei metalli nel PM10 rispetto all'abbondanza di questi elementi nella crosta terrestre, nel nostro caso è stato preso a riferimento un suolo medio umbro. FA prossimi ad 1 stanno ad indicare una composizione del PM10 paragonabile a quella crostale e quindi assenza di contributi antropogenici, viceversa FA molto elevati sono indicativi di un contributo aggiuntivo antropogenico. Dal grafico emerge che il PM10 campionato a Prisciano presenta i FA più elevati per Cr e Ni che sappiamo provenire dal polo siderurgico adiacente.

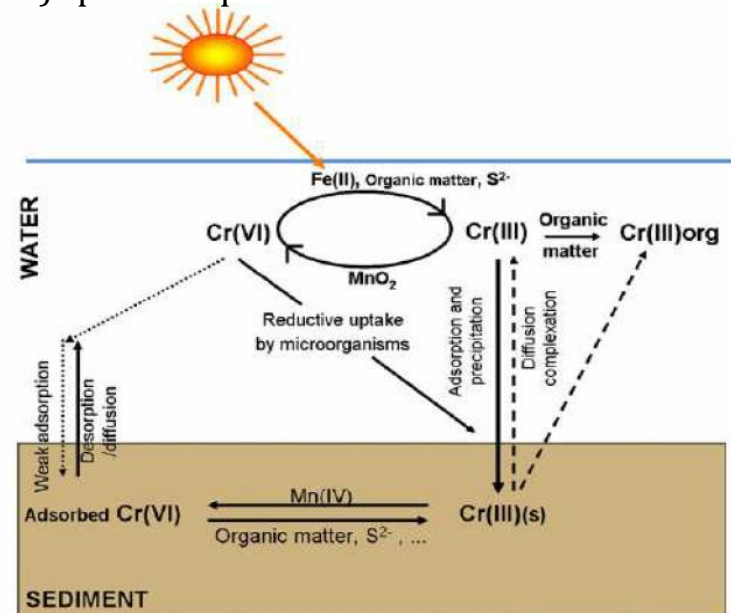
Comportamento chimico del Cromo in atmosfera

è presente principalmente in due stati di ossidazione: trivalente Cr(III) ed esavalente Cr(VI). Ai due stati di ossidazione corrispondono caratteristiche chimiche e tossicologiche completamente diverse



Il Cr VI che misuriamo in ambiente è praticamente tutto di origine antropogenica (pigmenti usati per tessuti e vernici, inibitore della corrosione, impurezza nei cementi, colata saldatura e taglio degli acciai etc.). In atmosfera lo ritroviamo associato a particelle solide e liquide, la conversione CrIII/CrVI riguardano la sola fase liquida ed è regolata da vari fattori tra cui il pH, l'O₂ e processi di ossidazione fotochimica. I meccanismi sono simili a quelli dei sistemi acquosi con la differenza che il pH più basso (pH~1 dell'aerosol e pH~5 di nubi e gocce) sposta l'equilibrio verso la formazione di CrIII.

Mentre nei sistemi acquosi la mobilità del Cr dipende dal suo stato di ossidazione (i composti del CrVI si muovono più velocemente rispetto a quelli del CrIII), in atmosfera dipende dalla dimensione delle particelle a cui il Cr è veicolato sia che si tratta di CrIII che di CrVI. Non è nota la persistenza del CrVI in atmosfera mentre i meccanismi di rimozioni sono quelli tipici del particolato atmosferico ossia attraverso deposizioni secche ed umide



La tossicità del Cromo

il Cr (III) è considerato, a livello di tracce, un oligoelemento essenziale ed è quindi caratterizzato da una tossicità relativamente bassa, a differenza del Cr(VI) che è caratterizzato da un'elevata tossicità sia acuta che cronica ed è classificato "cancerogeno certo" dalla IARC come causa del tumore al polmone per inalazione di particolato contaminato.

Non solo la tossicità ma anche la mobilità e la biodisponibilità del Cr dipendono dalla sua forma chimica: i composti del CrVI, solitamente sono altamente solubili, mobili e biodisponibili rispetto alle forme del Cr III che sono nella maggioranza dei casi insolubili

Il Cr(VI) , solitamente presente in forma di cromato, deve la sua tossicità alla capacità di diffondere attraverso le membrane biologiche e al suo forte potere ossidante che porta alla formazione di radicali liberi durante la riduzione del Cr VI a Cr III all'interno della cellula.

Per il Cr(VI), l'apparato respiratorio è il principale organo bersaglio dell'azione tossica e cancerogena, l'ingestione sarebbe invece meno critica, in quanto stomaco ed intestino hanno un'alta capacità riducente.

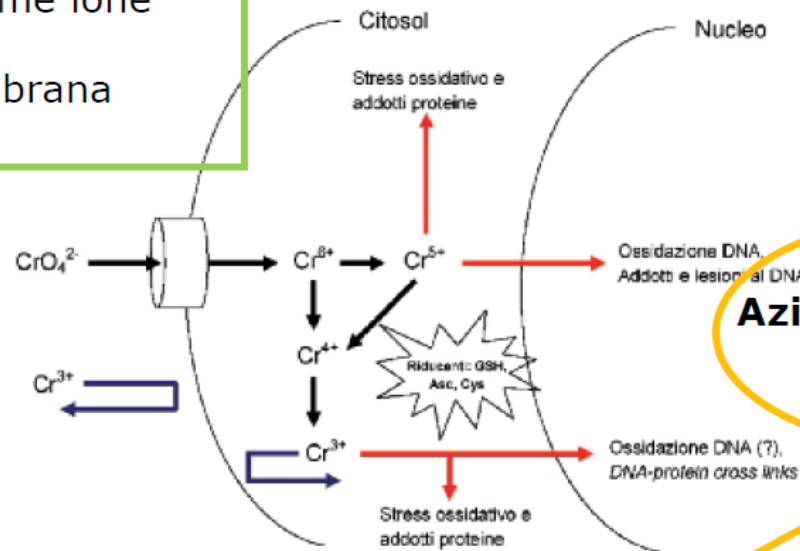
Meccanismi di tossicità-livello cellulare

1

CrVI trasportato attivamente attraverso canali ionici come ione cromato (CrO_4^{2-})
CrIII non attraversa membrana cellulare

2

CrVI ridotto a CrV, CrIV, CrIII da sistemi riducenti (glutazione-GSH, ascorbato-Asc, Cisteina-Cys, attività enzimatiche come citocromo P-450)



3

Le forme instabili (CrIV e CrV) e le stabili Cr III causano

- Alterazioni del DNA
- Alterazione ciclo cellulare, stress ossidativo, addotti con macromolecole
- Induzione geni responsabili apoptosi cellulare

Azione cancerogena e genotossica

Il Cromo nella Conca Ternana

Date le elevate concentrazioni di cromo in atmosfera ed in relazione alle considerazioni sopra svolte circa la tossicità di questo elemento in funzione del suo stato di ossidazione, ARPA Umbria ha ritenuto opportuno avviare un primo studio conoscitivo finalizzato proprio alla quantificazione del Cr (VI) nel PM_{10} e nelle deposizioni.



Speciazione del Cromo VI in atmosfera

Per questo occorre un metodo analitico sensibile ed affidabile che consenta di misurare Cr(VI) in aria ambiente garantendo un basso limite di rilevabilità, assenza di interferenze e trascurabile inter-conversione tra Cr(VI) e Cr(III) durante la fase di campionamento dell'aria e di conservazione del campione fino alla misura analitica.

Non esistendo metodi di prova normati per la determinazione di Cr(VI) in aria ambiente, abbiamo fatto riferimento alla letteratura scientifica basandoci sulla dotazione strumentale presente in laboratorio (IC+ICP-MS ossia cromatografia ionica + spettrometria di massa a plasma induttivamente accoppiato).

-Qingyu Meng et al. Development and evaluation of a method for hexavalent chromium in ambient air using IC-ICP-MS. Atmospheric Environment 45(2011)2021-2027.

-Kimbrough D.E. Critical reviews in environmental Science and Technology, 29(1)(1999) 1-46.

-Kotàs J., Stasicka Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, Env. Poll. 107 (2000) 263-283.

Scelta dei supporti di filtrazione

filtri in esteri misti di cellulosa pretrattati con HNO₃ (per rimuovere eventuali tracce di cromo) e successivamente con NaHCO₃ (per stabilizzare il CrVI campionato):

Le prove di recupero effettuate su filtri trattati e non , addizionati di quantità note di CrVI , hanno evidenziato recuperi pressoché totali sul filtri trattati e perdite di circa il 30% sui non trattati (possibile conversione di Cr VI in Cr III)

Scelta del flusso di campionamento

filtri marcati con quantità note di CrVI sono stati esposti per 24 ore a flussi di campionamento di 10, 20 e 38 LPM , sulla base dei risultati ottenuti si è deciso di lavorare con un **flusso di 38LPM** perché rappresenta un buon compromesso tra quantità di cromo VI recuperata e quantità di polveri campionate

Trasporto e conservazione dei campioni

Le prove di stabilità sono state effettuate sempre su filtri marcati con i seguenti risultati:
i filtri una volta campionati vanno trasferiti al laboratorio in giornata e conservati in congelatore a -20° C, in queste condizioni la stabilità è stata testata fino ad un massimo di tre settimane con perdite del tutto trascurabili.

Validazione del metodo

Non disponendo di materiali di riferimento certificati per il Cr(VI) in aria ambiente, la messa a punto del metodo è avvenuta attraverso l'esecuzione di prove di recupero su filtri a cui sono state addizionate quantità note di standard di Cr VI. La marcatura è stata eseguita a diversi livelli di concentrazione e in diverse fasi del processo analitico: prima del campionamento e prima della procedura di estrazione.

La linearità è stata testata nel range 0,5-50 ng/mL corrispondente ad una concentrazione in atmosfera variabile tra **0,1 e 10ng/m³** (per un volume di estrazione di 10mL e un volume di campionamento di 50m³), **con uno scarto tipo di ripetibilità inferiore al 10% in tutto l'intervallo, i recuperi oscillano tra il 90 e il 110%**

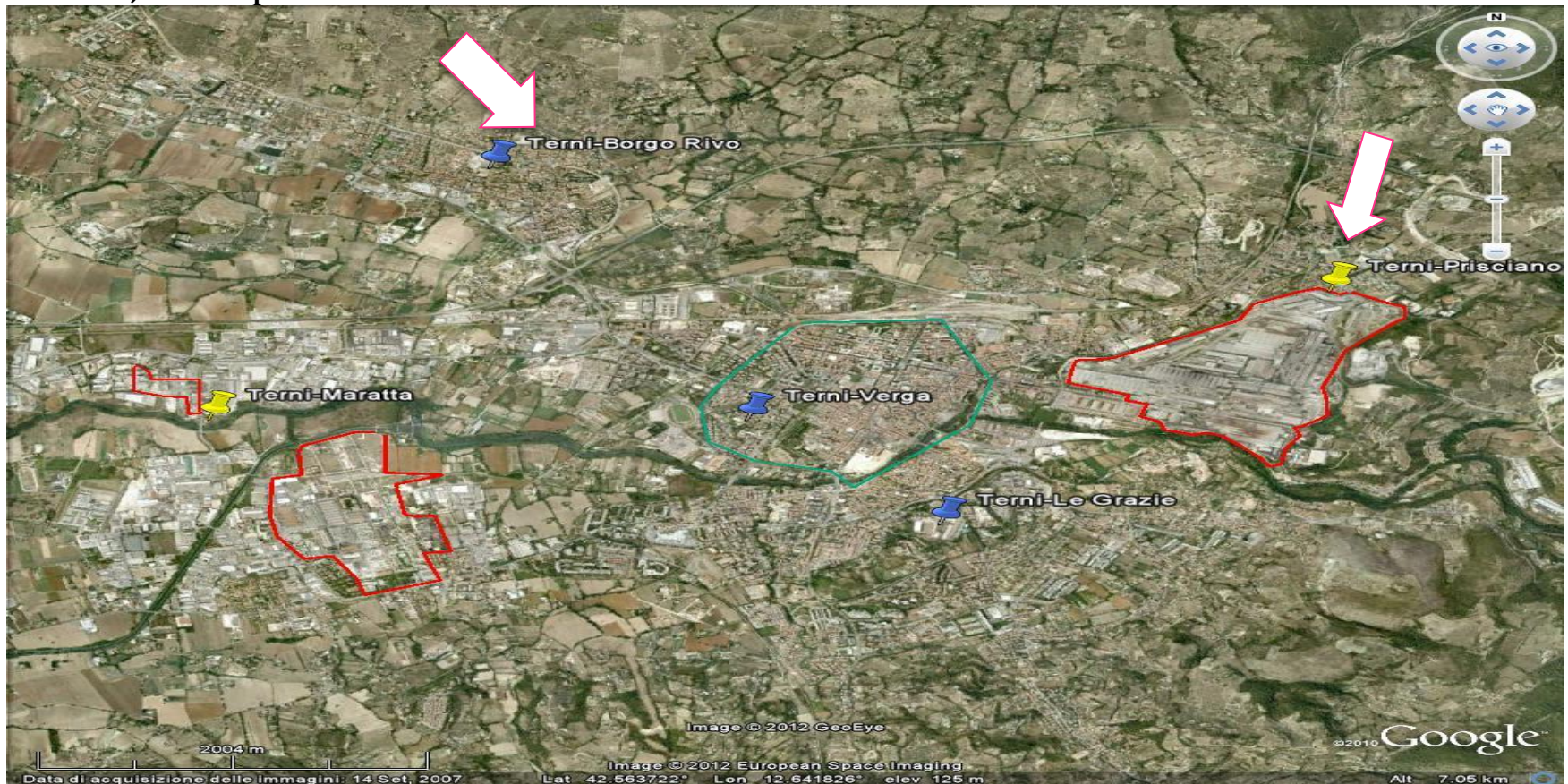
Con questo metodo è stata stimato un Limite di quantificazione in atmosfera 0,2 ng/m³ (per un volume di estrazione di 10mL e un volume campionamento di 50 m³).

Campionamento

Sono stati selezionati due punti della rete di monitoraggio della qualità dell'aria:

- **Borgo Rivo** classificato come stazione di fondo urbano
- **Prisciano** stazione industriale posta a ridosso del polo siderurgico.

I campionamenti sono stati effettuati in due differenti stagioni, invernale ed estiva, ad impianto funzionante e durante la fermata estiva.



Analisi del Cromo VI

Il Cr VI è stato estratto dal particolato mediante una soluzione a pH 4 di HNO₃ con ultrasuoni (40 minuti a 60° C) e misurato immediatamente dopo con tecnica combinata cromatografia ionica (CI) e spettrometria di massa a plasma induttivamente accoppiato (ICP-MS).

***-IC Dionex DX-120: colonna
Dionex IonPac AG7-50mm,
eluente HNO₃ 0.09M***

***-ICP-MS Agilent 7900: dotato di
collision/reaction cell (CRC),
- isotopi cromo considerati :
52 (isotopo quantificatore)
53 (isotopo qualificatore)***



Cr Totale e Cr(VI) nel PM₁₀ ng/m³

Data inizio campionamento	Borgo Rivo Cr(VI)	Borgo Rivo Cr tot (media del periodo)	Prisciano Cr (VI)	Prisciano Cr tot (media del periodo)
	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³
10/03/2016		14,8	6.65	85,3
14/03/2016			1.95	
15/03/2016			1.65	
29/03/2016			0.94	
30/03/2016	0.24		1.33	
31/03/2016	0.95		7.38	
04/04/2016	0.60		3.07	
05/04/2016	0.86		0.84	
06/04/2016	0.63		3.92	
07/04/2016	2.03		2.53	
Media del periodo	0,89	14,8	3,03	85,3
10/08/2016	<0.20	4,2	0.34	10,0
11/08/2016	<0.20		<0.20	
17/08/2016	<0.20		<0.20	
18/08/2016	<0.20		<0.20	
23/08/2016	<0.20		0.24	
Media del periodo	0,10 (<0,20)	4,2	0,18 (<0,20)	10,0
20/09/2016	0,84	10,8	1,23	29,9
21/09/2016	0,89		2,53	
22/09/2016	0,76		1,00	
26/09/2016	0,32		1,12	
27/09/2016	0,38		0,30	
Media del periodo	0,64	10,8	1,24	29,9

Periodo
inver/primav e
impianto
funzionante

Periodo estivo e
impianto
fermo

Periodo estivo e
impianto
funzionante

Il sito di Prisciano presenta concentrazioni di Cr(VI) più elevate rispetto a Borgo Rivo e questo è in linea con l'andamento generale della concentrazione di Cr totale. Durante il periodo estivo ed in particolare durante la chiusura dell'impianto assistiamo, in generale, ad una netta riduzione delle concentrazioni di Cr.

Valori medi dei rapporti CrVI/ PM10 e CrTotale /PM10 nei siti di Borgo Rivo e Prisciano.

	Borgo Rivo	Prisciano
(CrVI/PM10)	$0,02 \times 10^{-3}$	$0,04 \times 10^{-3}$
(Cr totale/PM10)	$0,33 \times 10^{-3}$	$2,03 \times 10^{-3}$

Il PM10 campionato nella centralina di monitoraggio di Prisciano è più ricco sia di Cr totale che di Cr(VI) rispetto a quello del sito di Borgo Rivo.

Cr totale Cr(VI) nelle deposizioni atmosferiche

	Borgo Rivo			Prisciano		
	CrVI	Cr totale	Polveri sedim	CrVI	Cr totale	Polveri sedim
	$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$	$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$	$\text{mg}/\text{m}^2\text{d}$	$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$	$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{d}$	$\text{mg}/\text{m}^2\text{d}$
feb-16	<3,0	22.7	129	43.5	1108	557
mar-16	<3,0	35.9	135	17.3	559	358
Nov-16	<3,0	17,8	162	31,9	464	455

Considerazioni analoghe al PM10 si possono fare per le deposizioni atmosferiche.

Rapporti CrVI/ polveri sedimentabili e CrTotale /polveri sedimentabili nei siti di Borgo Rivo e Prisciano.

	Borgo Rivo	Prisciano
(CrVI/Polv sed)	$0,01 \times 10^{-3}$	$0,07 \times 10^{-3}$
(Cr totale/Polv sed)	$0,2 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$

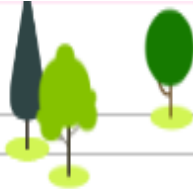
Le polveri sedimentabili che ricadono nel sito di Prisciano sono più ricche sia di Cr totale che di Cr(VI) rispetto a quelle del sito di Borgo Rivo.

Stima del **rischio incrementale** di neoplasie causate da esposizione respiratoria e digestiva. Si calcola in genere per una esposizione continuata di 70 anni (lifetime)

I.U.R (Inhalation Unit Risk) mcg/m³

Indica il rischio incrementale di neoplasie per una esposizione x via respiratoria ad 1 mcg/m³ .

difformità fra organismi scientifici rispetto al rapporto **Dose/Risposta**, ovvero alla **potenza del cancerogeno**

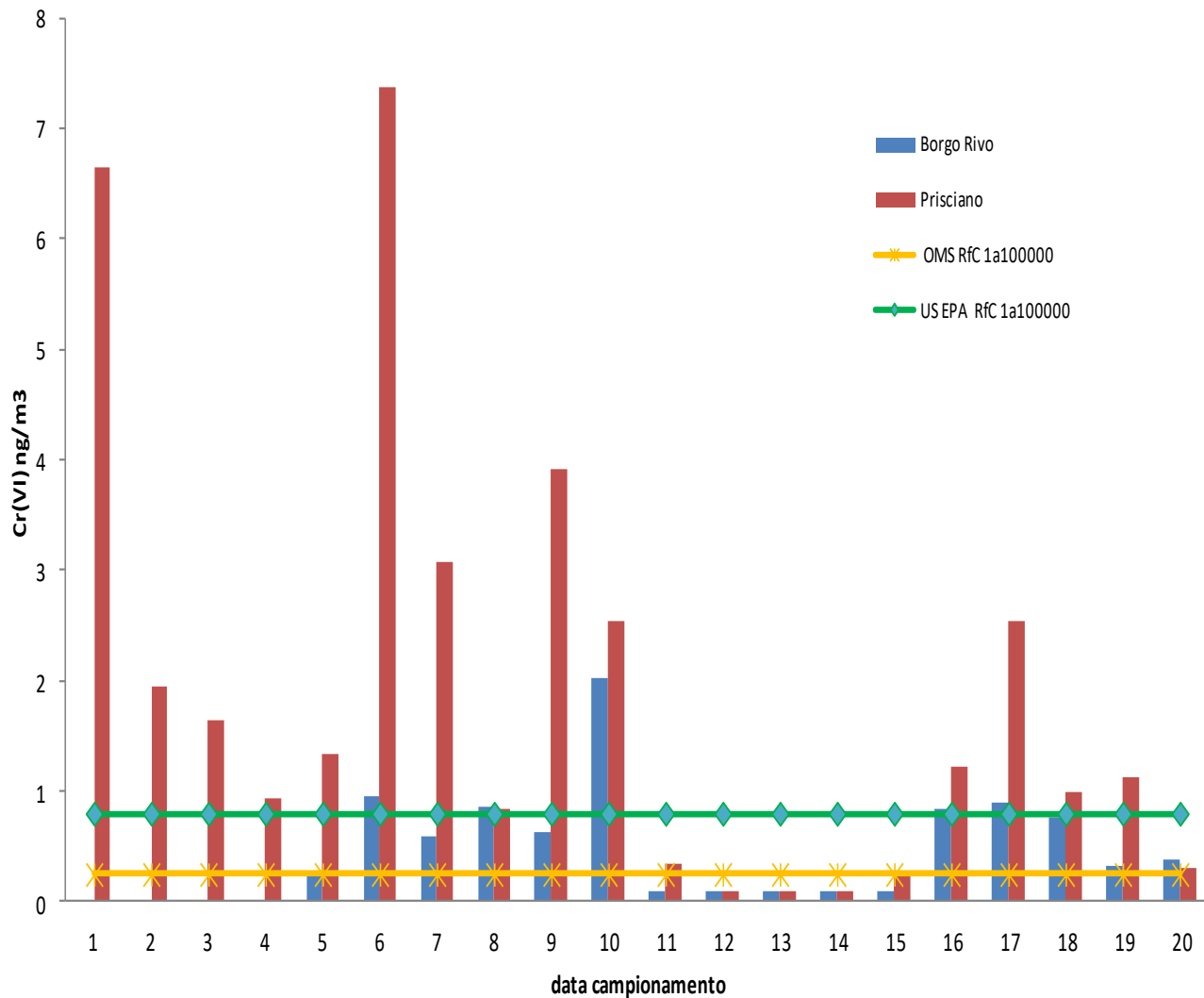


Valori di Esposizione Accettabile (mcg/m³) (corrispondenti a rischio incrementale 1/100.000 lifetime)

		I.U.R. (mcg/m ³)
As OEHHA	3,03E-03	3,30E-03
As OMS	6,67E-03	1,50E-03
As ISS	2,38E-03	4,20E-03
Cd OEHHA	2,33E-03	4,30E-03
Cd ISS	5,56E-03	1,80E-03
Cd OMS	5,00E-03	2,00E-03
Ni (OEHHA) + ISS	3,85E-02	2,60E-04
Ni TCEQ - texas com. envr. quality	5,88E-02	1,70E-04
Ni OMS	2,63E-02	3,80E-04
Benzene OMS	1,67E+00	6,00E-06
Benzene EPA	1,20E+00	8,30E-06
Benzene OEHHA	3,45E-01	2,90E-05
Benzene ISS	1,45E+00	6,89E-06
IPA (benzo (a) pirene) OEHHA + ISS	9,09E-03	1,10E-03
IPA (benzo (a) pirene) OMS	1,15E-04	8,70E-02
Cr VI OEHHA	6,7 E -05	1,5 E -01
Cr VI ISS	1,19E-04	8,40E-02
Cr VI scoel a)	1,19E-02	8,40E-04
Cr VI scoel b)	2,00E-03	5,00E-03
Cr VI OMS (e Australia)	2,38E-04	4,20E-02
Cr VI Niosh	2,00E-04	5,00E-02
Cr VI US ATSDR	4,00E-04	2,50E-02
Cr VI US EPA	8,33E-04	1,20E-02
Cr VI UK DEFRA	5,56E-04	1,80E-02
PCE OEHHA	1,69E+00	5,90E-06
PCE ISS	3,85E+01	2,60E-07
TCDD OEHHA + ISS	2,63E-07	3,80E+01
piombo	8,33E-01	1,20E-05

Confronto tra le concentrazioni Cr(VI) nel Pm10 in ng/m3 e i RfC (OMS-US EPA))

	data campionamento
1	10/03/2016
2	14/03/2016
3	15/03/2016
4	29/03/2016
5	30/03/2016
6	31/03/2016
7	04/04/2016
8	05/04/2016
9	06/04/2016
10	07/04/2016
11	10/08/2016
12	11/08/2016
13	17/08/2016
14	18/08/2016
15	23/08/2016
16	20/09/2016
17	21/09/2016
18	22/09/2016
19	26/09/2016
20	29/09/2016



Conclusioni

I dati fin qui prodotti ci consentono di fare solo alcune considerazioni preliminari:

-il Cr VI nell'aria della Conca Ternana è presente, in alcuni casi quantificabile ed è correlato alla sorgente acciaierie;

-per il Cr VI in aria ambiente non è stato definito un limite di legge e l'OMS ritiene che non esista alcun livello di sicurezza in relazione al rischio cancerogeno. Ciò premesso, laddove si ritenesse accettabile un rischio incrementale di tumore del polmone pari a 1×10^{-6} o 1×10^{-5} per 70 anni di esposizione, le concentrazioni massime ammissibili secondo l'OMS sarebbero rispettivamente di 0,025 e 0,25 ng/Nm³ e 0.08 e 0.8 ng/Nm³ per US-EPA, quindi mediamente inferiori a quelle misurate nella Conca Ternana;

-la carenza di dati di letteratura non ci ha permesso di confrontarci con situazioni analoghe;

In definitiva il problema del Cr VI, nella Conca Ternana, va affrontato inquadrandolo in un contesto più ampio che tenga conto dell'elevata polverosità legata all'attività siderurgica attraverso la quale vengono introdotti nell'ambiente circostante, oltre al Cr/CrVI, una serie di altri inquinanti organici ed inorganici. Tra questi possiamo citare il Ni per il quale sistematicamente non vengono rispettati gli standard di qualità dell'aria (D.lgs 155/2010), non solo nella centralina di Prisciano ma anche in pieno contesto urbano (centralina di Via Carrara).

Seppure negli anni sono stati fatti degli interventi di contenimento delle emissioni che hanno portato a dei miglioramenti misurabili anche sperimentalmente, è comunque necessario uno sforzo ulteriore da parte dell'azienda siderurgica per ridurre ulteriormente la diffusione delle polveri a salvaguardia dell'ambiente e dei cittadini che vi abitano.

Un ringraziamenti ai colleghi del Laboratorio di Perugia
L.Falocci, F.Rocchi e E.Peirone
che ci hanno supportato per la parte relativa alla misura
strumentale

Grazie a voi per l'attenzione