

Direttore Generale

Alla Regione dell'Umbria
Alla Provincia di Terni
Al Comune di Terni
Alla USLUmbria2

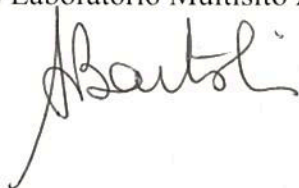
Perugia, 1 Giugno 2016

Con la presente rimettiamo i primi risultati conseguiti dal nostro Laboratorio Multisito a seguito della campagna di iniziativa tesa a verificare la presenza di Cr VI in aria nell'area della Conca Ternana.

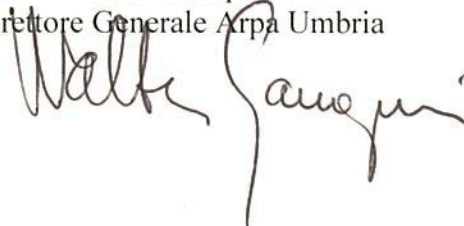
Sarà nostra cura aggiornarvi sugli ulteriori risultati che acquisiremo attraverso le prossime campagne programmate.

Tanto è dovuto

Donatella Bartoli
Direttore Laboratorio Multisito Arpa Umbria



Walter Ganapini
Direttore Generale Arpa Umbria





Cromo esavalente nell'aria della Conca Ternana: primi risultati

Rapporto Tecnico

Maggio 2015



Pag / indice

01 / Finalità dello studio
01 / Generalità si Cr e Cr(VI)
02 / Descrizione del metodo analitico
03 / Primi risultati
04 / Conclusioni
04 / Riferimenti normativi e/o bibliografici

Gruppo di Lavoro

Campionamenti/Analisi

Mara Galletti
Silvia Castellini
Federica Rocchi
Luca Falocci

Redazione

Mara Galletti
Caterina Austeri

Versione

Rev. 1

Visto

Dott.ssa Donatella Bartoli

Finalità dello studio

Il monitoraggio della qualità dell'aria in Umbria evidenzia sistematicamente la presenza nella Conca Ternana di una elevata concentrazione di metalli, sia nel particolato aerodisperso (PM₁₀) che nelle deposizioni atmosferiche. In quest'area, oltre alla particolare situazione orografica e meteorologica, che favoriscono il ristagno degli inquinanti, è presente un importante polo siderurgico oltre a un polo chimico e a un polo di incenerimento rifiuti. In particolare il polo siderurgico, specializzato nella produzione di acciai speciali, risulta essere il maggior responsabile degli elevati livelli di Cromo e Nichel in atmosfera, tanto più elevati quanto più prossimi al punto di emissione, come evidenziano le serie storiche di questi metalli nei vari siti indagati all'interno della Conca Ternana.

Date le elevate concentrazioni di Cromo in atmosfera ed in relazione alla tossicità in funzione del suo stato di ossidazione (Cr III e Cr VI), Arpa Umbria ha ritenuto opportuno avviare uno studio conoscitivo finalizzato alla **speciazione del Cromo esavalente** mettendo a punto un idoneo metodo analitico.

Generalità su Cr e Cr(VI)

Il cromo presente in atmosfera proviene per il 60-70% da sorgenti antropiche, tra cui le più importanti sono le industrie metallurgiche, galvaniche, impianti per la produzione di mattoni refrattari, impianti di combustione, la produzione di cromati e bicromati, pigmenti; la restante parte proviene da sorgenti naturali, principalmente eruzioni vulcaniche, ed erosione di rocce e suolo.

In atmosfera lo troviamo associato ad aerosol solidi e liquidi ed è presente prevalentemente negli stati di ossidazione III e VI. Ai due stati di ossidazione corrispondono caratteristiche completamente diverse sia da un punto di vista chimico che tossicologico:

- il comportamento chimico in atmosfera è del tutto simile a quello dei sistemi acquosi con l'unica differenza che, nel primo caso, il pH è più acido e ciò favorisce la prevalenza dello stato di ossidazione trivalente, che risulta essere il più stabile in condizioni atmosferiche tipiche;

- dal punto di vista tossicologico il Cr(III) è considerato un oligonutriente essenziale, necessario per il corretto metabolismo degli zuccheri nel corpo umano, ed è quindi caratterizzato da una tossicità relativamente bassa; il Cr(VI) invece è considerato altamente tossico ed è stato classificato dalla IARC come cancerogeno per l'uomo. I composti del Cr(VI) sono infatti potenti ossidanti e gli effetti tossici e cancerogeni sono principalmente imputati a questa caratteristica, rendendolo fortemente aggressivo nei confronti dei sistemi biologici.

Il tempo di vita del Cr(VI) in atmosfera non è ben noto, ma si sa che il meccanismo di rimozione avviene attraverso le deposizioni umide.

Riguardo agli effetti sulla salute diversi studi hanno dimostrato che l'esposizione a Cr(VI) "è una delle possibili cause di tumore al polmone". Risulta infatti essere l'apparato respiratorio il principale bersaglio dell'azione tossica e cancerogena, e l'esposizione professionale, acuta e cronica, avviene soprattutto per assorbimento mediante inalazione.

L'ingestione sarebbe invece meno critica, in quanto stomaco ed intestino hanno un'alta capacità riducente.

La US EPA (United States Environmental Protection Agency) ha stimato una concentrazione di riferimento (Reference Concentration, RfC) per il Cr(VI) in atmosfera, che può essere inalata nell'arco di una vita senza provocare un incremento significativo del rischio di cancro, pari a 8 ng/m³. Altri riferimenti reperibili in letteratura indicano valori più alti poiché riferiti a soglie di esposizione professionale, come il TLV (Threshold Limit Value) fissato dall'ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists), pari a 0,05 mg/m³, e l'OSHA (Occupational Safety & Health Administration, USA) pari a 0,0025 mg/m³ come Action Level e 0,005 mg/m³ come PEL (Permissible Exposure Limit), calcolati come concentrazioni medie pesate in un turno lavorativo di 8 ore (TWA).

Descrizione del metodo analitico

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).

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. Sono state inoltre effettuate prove di linearità, di ripetibilità e di stabilità fino a 3 settimane dalla data di campionamento. E' inoltre prevista, per il mese di luglio 2016, la partecipazione ad un circuito LGC per la determinazione di Cr(VI) in Workplace Air (AR015).

Durante questa prima fase di messa a punto del metodo, sono state effettuati alcuni campionamenti sul terrazzo della palazzina di Arpa. Sono state quindi avviate le prime misure in campo in due stazioni di monitoraggio della qualità dell'aria della Conca Ternana: "Terni-Borgo Rivo", sito di fondo urbano e "Terni – Prisciano", sito industriale a ridosso del polo siderurgico.

In questi tre siti sono stati raccolti complessivamente 20 campioni giornalieri nell'arco temporale Febbraio-Aprile 2016. I PM₁₀ sono stati campionati su filtri in esteri misti di cellulosa opportunamente trattati. Il Cr(VI) è stato estratto dal particolato mediante una soluzione a pH 4 di HNO₃ con ultrasuoni (40 minuti a 60°C) e rilevato con tecnica strumentale accoppiata IC+ICP-MS (la misura strumentale è stata effettuata con il supporto tecnico del Servizio specialistico "Attività analitica metalli" di Arpa sito di Perugia, che nel 2015 ha acquisito la tecnica combinata IC+ ICP-MS con cui ha messo a punto il nuovo metodo di determinazione del Cr(VI) nelle acque).

Primi risultati

I risultati delle misure confermano anche per il Cr(VI) lo stesso andamento delle altre componenti metalliche presenti in atmosfera.

Infatti, come per Cromo totale e Nichel, la presenza di Cr(VI) è più abbondante nel sito industriale "Prisciano" piuttosto che in quello di fondo urbano "Borgo Rivo" (Figura 1).

Si ricordi che nel 2015 la concentrazione media annua di Cr totale nel PM₁₀ a Prisciano è stata di 148,9 ng/m³ contro i 18,7 ng/m³ di Borgo Rivo, mentre uscendo dalla Conca Ternana, la centralina di fondo urbano di Perugia (Parco Cortonese) nello stesso anno ha fatto registrare una media annuale di Cr totale di 2,5 ng/m³.

In tutti i campioni raccolti in questa prima fase, la percentuale di Cr(VI) rispetto al Cromo totale è mediamente pari al 2-8%, in linea con i dati di letteratura.

Le concentrazioni di Cr(VI) misurate sono risultate sempre inferiori alla soglia di riferimento US EPA RfC, stimata in 8 ng/m³, che, come già detto, corrisponde alla concentrazione che può essere inalata nell'arco di una vita senza provocare un incremento significativo del rischio di cancro.

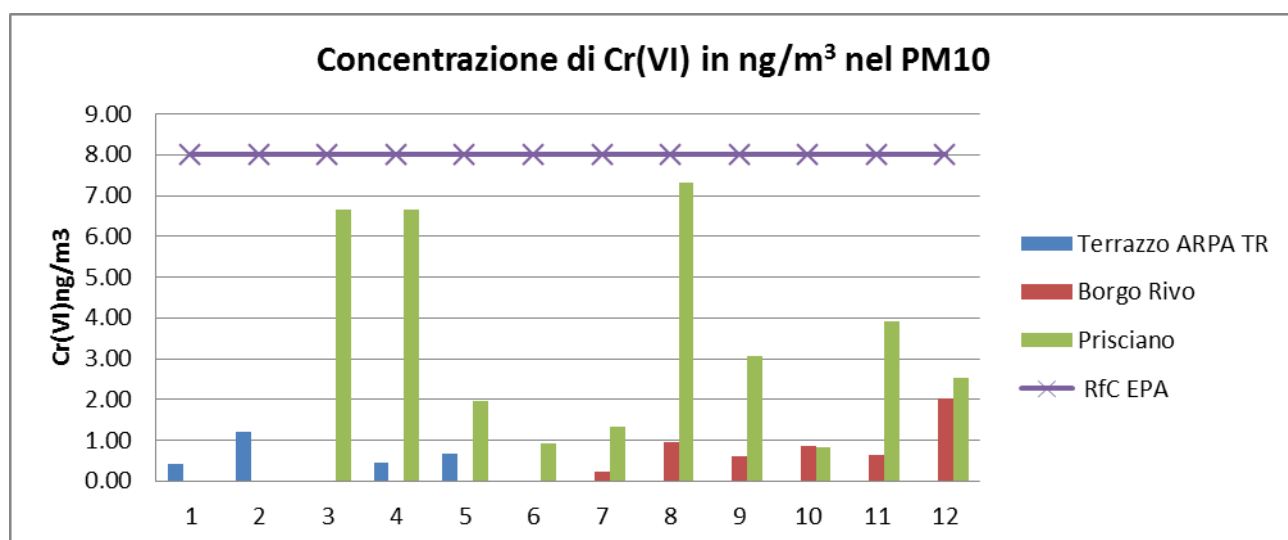


Figura 1

Anche per quanto riguarda le deposizioni si confermano i già noti andamenti delle altre frazioni metalliche, con valori più abbondanti nel sito prossimo allo stabilimento rispetto al sito di fondo urbano (Tabella 1).

Tabella 1. Tassi di deposizione di Cr(VI) e Cr totale

	Borgo Rivo Cr(VI)	Borgo Rivo Cr tot	Prisciano Cr(VI)	Prisciano Cr tot
periodo	µg/m ² d	µg/m ² d	µg/m ² d	µg/m ² d
feb-16	2.4	22.7	43.5	1108
mar-16	2	35.9	17.3	559

Conclusioni

Lo studio fin qui intrapreso fornisce alcune informazioni interessanti rispetto all'obiettivo che ci si era posti, che possono essere riassunte nei seguenti punti.

Sulla base della letteratura scientifica disponibile in materia, Arpa ha messo a punto un **metodo per il campionamento ed analisi del Cr(VI) in atmosfera**; il metodo, testato per stabilità, precisione e accuratezza, risulta idoneo alla determinazione del Cr(VI) in tale matrice.

Le prime misure indicano **per il Cr(VI) lo stesso andamento delle altre componenti metalliche presenti in atmosfera**, in particolare Cromo totale; come prevedibile le concentrazioni di Cr(VI) sono infatti più elevate nel sito industriale "Prisciano" rispetto al sito di fondo urbano "Borgo Rivo", in linea con le rispettive concentrazioni di Cromo totale. Dai dati raccolti si evince che il Cr(VI) rappresenta una percentuale del 2-8% rispetto al Cromo totale, a conferma della maggiore stabilità del Cromo III che costituisce il restante 92-98%.

Le concentrazioni di Cr(VI) misurate nel presente studio non risultano preoccupanti: la concentrazione più elevata di Cr(VI) rilevata a Prisciano (7,3 ng/m³) rimane **al di sotto del valore di riferimento US EPA RfC**, pari a 8 ng/m³.

Eventuali approfondimenti futuri potranno riguardare specifiche campagne di misura mirate a fornire un quadro più completo ed esaustivo, ma appare già necessario definire ed attuare prescrizioni/suggerimenti che possano ridurre la movimentazione di particolato atmosferico, soprattutto nelle zone a ridosso del polo siderurgico, al fine di minimizzare l'esposizione della popolazione al Cromo esavalente, come pure a Cromo totale e Nichel.

Riferimenti normativi e/o bibliografici

- 1) Kotàs J., Stasicka Z., Chromium occurrence in the environments and methods of its speciation, *Environmental Pollution* 107 (2000), 263-283
- 2) Meng Q. et al. Development and evaluation of a method for hexavalent chromium in ambient air using IC-ICP-MS, *Atmospheric Environment* 45(2011), 2021-2027
- 3) ERG, 2007. Collection and Analysis of Hexavalent Chromium in Ambient Air. Eastern Research Group, Inc., Morrisville.
- 4) Guertin, J., Jacobs, J.A., Avakian, C.P., 2005. Chromium(VI) Handbook. CRC Press, Boca Raton.
- 5) Nriagu, J.O., 1988. Production and uses of chromium. In: Nriagu, J.O., Nieboer, E. (Eds.), *Chromium in Natural and Human Environments*. Wiley Interscience, New York, pp. 81±104.
- 6) Khlystov A., Ma Y. An on-line instrument for the mobile measurements of the spatial variability of hexavalent chromium in urban air, *Atmospheric Environment* 40 (2006) 8088-8093
- 7) http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad_78.pdf
- 8) http://oehha.ca.gov/air/toxic_contaminants/html/Hexavalent%20Chromium.htm
- 9) https://cfpub.epa.gov/ncea/iris2/chemicalLanding.cfm?substance_nmbr=144