

## Contenuto di metalli nelle varie frazioni dimensionali di materiale particellare

Giovanni ZIEMACKI, Giorgio CATTANI, Maria Carmela CUSANO,  
Giordano STACCHINI e Achille MARCONI

*Laboratorio di Igiene Ambientale, Istituto Superiore di Sanità, Roma*

**Riassunto.** - E' stata valutata la distribuzione di alcuni metalli di interesse igienico-sanitario (Pb, Cd, Ni, Cr, V, Mn, Zn, Fe), nelle frazioni fine ( $PM_{2,5}$ ) e *coarse* ( $PM_{2,5-10}$ ) del materiale particellare aerodisperso, raccolto nell'arco di un anno in tre siti: due nell'area urbana di Roma (un sito orientato al traffico e un sito di *background* urbano), e un terzo sito di fondo (nel parco Regionale dei Monti Simbruini). Le concentrazioni medie sono risultate inferiori ai valori limite e ai valori guida proposti dalla World Health Organization e dall'Unione Europea. Valori medi più elevati sono stati riscontrati nel periodo invernale, per Cd, Cr, Pb, Zn in entrambe le frazioni fine e *coarse*. Pb, Cd, V e Zn sono prevalenti nella frazione fine; Cr, Ni e Mn sono risultati omogeneamente distribuiti tra le due frazioni, mentre il Fe è risultato predominante nella frazione *coarse* nelle postazioni urbane. Le concentrazioni medie nei siti urbani sono state da 3 a 22 volte superiori a quelle rilevate nel sito di fondo. In alcuni casi tra le due postazioni urbane e il sito di fondo sono state evidenziate sostanziali differenze nella distribuzione dei metalli e negli andamenti stagionali per le diverse frazioni. Il contributo delle fonti antropogeniche dei metalli esaminati, in un ambiente urbano ad elevata densità di popolazione e di traffico, ma privo di rilevanti sorgenti industriali, è apparso ancora importante, sebbene sia emersa una tendenza alla diminuzione, in particolare per il Pb, rispetto ad indagini di anni precedenti.

**Parole chiave:** inquinamento atmosferico, metalli pesanti,  $PM_{10}$ ,  $PM_{2,5}$ , spettrometria di assorbimento atomico.

**Summary** (*Occurrence of metals in various size fractions of particulate matter*). - Size distributions of trace metals of specific health concern (Pb, Cd, Cr, Ni, Cd, V, Zn and Fe) in the fine ( $PM_{2,5}$ ) e coarse ( $PM_{2,5-10}$ ) fractions of suspended particulate matter were evaluated. Samples were collected through a year in three sites (traffic oriented and urban background in the urban area of Rome, and remote, in the Regional Park of Simbruini Mountains). Mean concentrations never exceeded the values recommended by WHO and EU. During winter season, levels of Cr, Cd, Pb and Zn resulted higher than in summer, in both fine and coarse fractions. The series of Pb, Cd, and V concentrations clearly showed a predominant fine-particle distribution, whereas Cr, Mn and Ni were more equally distributed between the coarse and fine fractions. Fe prevailed in the coarse mode at the urban sites. At the urban sites mean concentrations of the different metals were from 4 to 22 times higher than at the remote site. For various metals the distribution mode, as well as the seasonal trends of the concentrations, showed significant differences between urban and remote site. In busy and densely populated urban areas, without relevant industrial emissions, anthropogenic sources of metallic species seem still to give a contribution to air pollution, though a trend downwards, compared to previous surveys, was observed, particularly for Pb.

**Key words:** air pollution, heavy metals,  $PM_{10}$ ,  $PM_{2,5}$ , atomic absorption spectrometry.

### Introduzione

Il materiale particellare aerodisperso è una complessa miscela di particelle, variabile nelle dimensioni e nella composizione. Gli studi epidemiologici effettuati nell'ultimo decennio hanno evidenziato una consistente associazione tra livelli della frazione toracica ( $PM_{10}$  - particelle con diametro aerodinamico  $D_a$  inferiore a  $10 \mu m$ ), e della frazione respirabile ( $PM_{2,5}$  - particelle con  $D_a$  inferiore a  $2,5 \mu m$ ) del mate-

riale particellare, ed aumenti di mortalità per malattie respiratorie e cardiovascolari a breve e a lungo termine, in particolare a carico degli individui con preesistenti patologie di questo tipo. Tali effetti sono stati riscontrati per piccoli incrementi delle concentrazioni di  $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$ , spesso al di sotto dei valori standard di riferimento stabiliti negli Stati Uniti e in Europa per la protezione della salute [1-8]. I meccanismi biologici responsabili di questi effetti non sono ancora chiariti e, malgrado l'esistenza di varie ipotesi

[6, 9], restano molti interrogativi intorno al parametro biologicamente più rilevante: specifica frazione dimensionale, numero o massa delle particelle, componenti chimici quali varie specie metalliche [10, 11].

I metalli e i loro composti si ritrovano essenzialmente distribuiti nella massa delle varie frazioni dimensionali del materiale particellare nell'atmosfera. Essi sono associati in misura variabile, in funzione del tipo e della sorgente, alla frazione *coarse* (particelle con diametro aerodinamico compreso tra 10 e 2,5 µm) e/o alla frazione fine (PM<sub>2,5</sub>), in cui si presentano generalmente sotto forma di composti chimici diversi, e in diversi stati di ossidazione. In base all'evidenza scientifica esistente, molti metalli (spesso proprio in dipendenza dello stato di ossidazione in cui si trovano) possono avere un ruolo attivo diretto o indiretto nei meccanismi di azione biologica [6]. Tuttavia diversi fattori chimico-fisici, quali l'idrosolubilità, la distribuzione dimensionale e l'arricchimento superficiale o l'inglobamento nelle particelle di aerosol, possono influenzare la loro biodisponibilità. Attualmente sono molto limitate le informazioni disponibili sui livelli di concentrazione atmosferica, sulle caratteristiche chimiche, e sulle proprietà chimico-fisiche delle diverse specie metalliche presenti nell'atmosfera. I dati di qualità dell'aria esistenti, oltre ad essere incompleti, si riferiscono quasi esclusivamente al contenuto totale di metalli presenti nel materiale particellare o nelle polveri sedimentate. Ad esempio per i livelli ambientali di cadmio e nichel vengono riportati, rispettivamente, valori tra 0,1-0,4 ng/m<sup>3</sup> e 0,4-2 ng/m<sup>3</sup> in aree rurali, mentre in siti urbani e influenzati dal traffico i valori sono 0,2-2,5 ng/m<sup>3</sup> per il cadmio e 1,4-13 ng/m<sup>3</sup> per il nichel. Nelle aree industriali i livelli di concentrazione del cadmio raggiungono 20 ng/m<sup>3</sup> e 50 ng/m<sup>3</sup> nel caso del nichel. In generale tra siti urbani e industriali è stato riscontrato un gradiente pari ad un ordine di grandezza. Anche i dati ricavabili dagli inventari

europei sulle emissioni non vengono considerati sufficientemente rappresentativi, in quanto differiscono significativamente da quelli forniti dagli inventari nazionali [12].

Malgrado le oggettive difficoltà di stabilire standard di qualità dell'aria applicabili a tutti i tipi di ambienti coinvolti, l'Unione Europea (UE) ha in corso di preparazione una proposta di direttiva mirata a stabilire valori limite e obiettivi a lungo termine per arsenico, cadmio, mercurio e nichel nel PM<sub>10</sub>, in quanto tali elementi compaiono nella lista dell'allegato I della direttiva quadro per la qualità dell'aria [13].

Per diverse specie metalliche la World Health Organization (WHO) [6] ha indicato valori guida, o valori di rischio unitario, per orientare le valutazioni di qualità dell'aria. I primi, espressi in termini di concentrazioni, si riferiscono a sostanze potenzialmente non cancerogene; i secondi valgono per le sostanze di riconosciuta attività cancerogena ed esprimono il rischio individuale di persone esposte dalla nascita, e per la durata della vita, alla concentrazione di 1 µg/m<sup>3</sup> dell'agente di rischio. Nel caso del piombo esiste il valore limite (o standard di qualità dell'aria) stabilito dalla direttiva europea 99/30/UE [14], recepita in Italia recentemente dal decreto del Ministero dell'Ambiente n. 60/2002 [15]. Nella Tab. 1 vengono mostrati i valori guida, i valori di rischio unitario e i valori limite indicati dalla WHO, nella proposta di direttiva e nel decreto n. 60 per diversi metalli.

Gli obiettivi del presente studio sono:

- determinare le concentrazioni di diversi metalli di interesse igienico-sanitario (Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, e Zn), nelle frazioni PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>, e PM<sub>10-2,5</sub> del materiale particellare aerodisperso raccolto in diversi siti;
- valutare come gli stessi metalli si distribuiscano nelle diverse frazioni, e in che misura le concentrazioni e la distribuzione dimensionale siano influenzate dal punto di prelievo, dalla vicinanza alle sorgenti e dal periodo stagionale.

**Tabella 1.** - Valori guida e valori di rischio unitario (UR) della WHO e valori limite indicati nella proposta di Direttiva europea

Metallo	Valori guida/ rischio unitario della WHO	Valori limite europei <sup>(a)</sup>
Cadmio	5 ng/m <sup>3</sup>	5 <sup>(b)</sup> ng/m <sup>3</sup>
Cromo (VI)	4 x 10 <sup>-2</sup> UR	-
Manganese	0,15 µg/m <sup>3</sup>	-
Nichel	3,8 x 10 <sup>-4</sup> UR	20 <sup>(b)</sup> ng/m <sup>3</sup>
Piombo	0,5 µg/m <sup>3</sup>	0,5 µg/m <sup>3</sup>
Vanadio <sup>(c)</sup>	1 µg/m <sup>3</sup>	-

(a) media annuale delle medie di 24 h rilevate; (b) valori indicati nella proposta di direttiva europea; (c) il valore guida è riferito alla media di 24 h.

## Materiali e metodi

I campionamenti sono stati effettuati in tre zone distinte nel periodo 1999-2001:

- *sito 1*: postazione urbana (sito orientato al traffico) ubicata presso l'Istituto Superiore di Sanità (2 km NE rispetto al centro cittadino) ad una distanza di circa 8 m da una strada caratterizzata da traffico medio-alto (20/25 000 veicoli giornalieri), ma quasi sempre scorrevole;

- *sito 2*: postazione urbana (sito di *background* urbano) ubicata in una zona residenziale della città (4 km N rispetto al centro cittadino e a 2 km NW rispetto al sito 1) all'interno di un ampio parco urbano (Villa Ada), a circa 200 m dalla più vicina strada con traffico intenso;

- *sito 3*: postazione ubicata nel Parco Regionale dei Monti Simbruini a 950 m s.l.m. (sito di fondo) a circa 2,2 km dal più vicino paesino di fondo valle, a 13 km dal più vicino piccolo paese (Subiaco) e a circa 50 km E dalla periferia di Roma.

Nel sito 1 i campionamenti di materiale particellare, ciascuno della durata di 24 h, sono stati effettuati con cadenza giornaliera nel mese centrale di ogni stagione (da aprile 1999 a marzo 2000); nel sito 2 i prelievi sono stati eseguiti con le stesse modalità nelle sole stagioni primaverile ed invernale; nel sito 3, a causa dello scarso impolveramento, i campionamenti sono stati della durata di 7 giorni consecutivi, in 18 periodi nell'arco di dodici mesi (febbraio 2000-gennaio 2001).

Il prelievo del materiale particellare è stato eseguito con un campionatore a basso volume di tipo dicotomo (SA 241 Graseby-Andersen) con testa di prelievo omnidirezionale per il PM<sub>10</sub>, designato da parte dell'United States Environmental Protection Agency (USEPA) come campionatore di riferimento del PM<sub>10</sub> [16]. Il campionatore opera ad una portata complessiva di 16,7 l/min ed è in grado di raccogliere la frazione toracica (PM<sub>10</sub>) suddividendola nelle frazioni *coarse* e *fine*, depositandole su due filtri distinti costituiti da membrane di politetrafluoroetilene (PTFE) con porosità pari a 2 µm e diametro di 37 mm.

I filtri di prelievo sono stati condizionati, in accordo con la normativa italiana vigente al momento [17], prima e dopo il campionamento, per 24 h in un *glovebox* nel quale erano alloggiati una bilancia analitica (sensibilità 0,01 mg) e un termoigrometro. Nel *glovebox* veniva assicurata una temperatura di 20 ± 3 °C e una umidità relativa del 20 ± 5% ottenuta mediante gel di silice, con indicatore, disposto in contenitori distribuiti sul piano e periodicamente rigenerato [18].

I filtri tarati sono stati sottoposti alle procedure di estrazione (mineralizzazione), dopo eliminazione dell'anello in polimetilpentene (PMP) che mantiene in tensione la membrana di PTFE. E' da sottolineare che, grazie alle caratteristiche costruttive dell'apparecchio campionario, non è stata mai riscontrata presenza di particelle sull'anello di PMP.

La mineralizzazione, necessaria per solubilizzare i metalli contenuti nelle polveri, è stata eseguita mediante un forno a microonde sottopressione: il filtro è stato introdotto in speciali inserti di quarzo, muniti di tappo, con 1 ml di acido nitrico concentrato; il tutto è stato inserito in contenitori di teflon nei quali erano stati preventivamente aggiunti 5 ml di una soluzione di perossido di idrogeno al 5%. La funzione del perossido di idrogeno è quella di assorbire i fumi acidi di ossidi di azoto, provenienti dalla riduzione dell'acido nitrico, e sottrarli all'equilibrio. Le analisi di controllo del perossido di idrogeno utilizzato per lo scopo sopra descritto, non hanno rilevato alcuna presenza di metalli.

La tecnica analitica usata per la determinazione di Cd, Cr, Ni, Pb e V è stata la spettroscopia di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETAAS). Per la determinazione di Fe e Zn invece è stata utilizzata la spettroscopia di assorbimento atomico con fiamma (FAAS).

La scelta dell'atomizzazione elettrotermica con fornello di grafite è stata dettata dall'esigenza di avere una sensibilità analitica elevata in quanto si ottengono generalmente limiti di rilevabilità (LOD) per i diversi metalli di circa 2-3 ordini di grandezza più bassi rispetto alla spettrofotometria ad assorbimento atomico con fiamma. La attesa abbondanza dei metalli ferro e zinco nel materiale particellare raccolto ha invece orientato la scelta della tecnica ad atomizzazione con fiamma, al fine di evitare la necessità di diluire il campione.

E' stata verificata l'accuratezza dei metodi di analisi attraverso l'utilizzo di un materiale di riferimento certificato dal National Institute of Standards and Technology (NIST) (SRM 1648-*Urban particulate matter*).

Sono stati inoltre stimati il limite di rilevabilità e di quantificazione per i diversi metalli analizzati attraverso la valutazione del valore medio e della deviazione standard dei valori di assorbanza ottenuti dall'analisi di dieci bianchi, trattando filtri non esposti allo stesso modo dei filtri esposti (Tab. 2).

Il metodo analitico seguito nel presente studio non differisce in modo significativo da quello in corso di preparazione presso l'European Committee for Standardization (CEN) [19].

## Risultati e discussione

Il potenziale rilievo sanitario associato all'esposizione inalatoria alle due frazioni componenti il PM<sub>10</sub> (*fine* e *coarse*), in cui le specie metalliche si possono distribuire in proporzioni diverse, ha determinato la necessità di misurare la loro presenza in queste frazioni granulometriche raccolte contemporaneamente, ma separatamente, durante ciascun prelievo. E' stata, quindi, effettuata la determinazione della distribuzione della concentrazione dei metalli nelle due frazioni

dimensionali  $PM_{2,5}$  e  $PM_{10-2,5}$ , e quindi, complessivamente nel  $PM_{10}$ , in quanto esse, presentando capacità di deposizione differenziata nelle diverse regioni dell'apparato respiratorio, possono esprimere una diversa e specifica azione biologica.

Nella Tab. 3 appaiono i valori delle concentrazioni medie annuali ed i valori minimo e massimo dei metalli rilevati nel  $PM_{2,5}$  e nel  $PM_{10}$ , nelle tre postazioni di prelievo.

Nella Tab. 4 viene riportata la distribuzione media percentuale dei diversi metalli nelle frazioni fine e *coarse* del  $PM_{10}$  misurata nelle tre postazioni di prelievo.

Nella Fig. 1 sono riportati i rapporti tra le concentrazioni medie nel periodo invernale e quelle nel periodo estivo, per i singoli metalli, in ciascuna frazione, nei tre diversi siti.

Nei paragrafi seguenti si riporta una breve discussione dei risultati ottenuti per ciascuna specie metallica oggetto dell'indagine.

#### Cadmio

Il cadmio non si trova libero in natura e non esistono minerali in cui sia conglobato allo stato metallico e da cui si possa estrarre. Le sorgenti antro-

**Tabella 2.** - Valori di limite di rilevabilità (LOD) determinati per i diversi metalli analizzati espressi in ng/ml (prima riga) e ng/m<sup>3</sup> per un volume prelevato di 24 m<sup>3</sup> e un volume di diluizione del campione di 10 ml (seconda riga)

Cd	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn (FAAS) <sup>(a)</sup>	Zn (GFAAS) <sup>(b)</sup>
0,01	0,1	300	0,5	1	2	5	100	2
0,004	0,04	125	0,2	0,4	0,8	2	42	0,8

(a) spettrometria di assorbimento atomico con fiamma; (b) spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica.

**Tabella 3.** - Concentrazioni medie annue (tra parentesi i valori minimi e massimi) espresse in ng/m<sup>3</sup> delle specie metalliche rilevate nel  $PM_{2,5}$  e nel  $PM_{10}$ , in due siti di prelievo nell'area urbana di Roma e in un sito di fondo

Metallo	ISS-orientato al traffico (n.=118, prelievi di 24 h)		Villa Ada-background urbano (n.=63, prelievi di 24 h)		Monti Simbruini-fondo (n.=18, prelievi di 168 h)	
	$PM_{2,5}$ (ng/m <sup>3</sup> )	$PM_{10}$ (ng/m <sup>3</sup> )	$PM_{2,5}$ (ng/m <sup>3</sup> )	$PM_{10}$ (ng/m <sup>3</sup> )	$PM_{2,5}$ (ng/m <sup>3</sup> )	$PM_{10}$ (ng/m <sup>3</sup> )
<b>Cadmio</b>	0,482 (0,058-2,82)	0,616 (0,078-4,11)	0,363 (0,010-1,963)	0,442 (0,077-2,03)	0,113 (0,033-0,256)	0,146 (0,077-0,30)
<b>Cromo</b>	1,98 (0,241-9,21)	4,05 (0,430-16,2)	1,65 (<0,04-10,15)	3,72 (0,56-15,9)	0,35 (0,18-0,72)	0,65 (0,24-1,33)
<b>Ferro</b>	353 (<125-884)	1293 (155-3530)	263 (<125-1153)	769 (134-1912)	152 (<125-376)	208 (<125-531)
<b>Manganese</b>	8,45 (0,510-43,0)	17,7 (0,91-76,1)	6,45 (0,280-29,2)	13,6 (1,36-59,2)	2,55 (0,461-7,15)	4,06 (0,77-7,67)
<b>Nichel</b>	3,14 (0,473-16,1)	6,66 (0,853-34,6)	4,63 (0,482-34,0)	7,65 (1,45-43,1)	0,75 (<0,40-1,37)	1,48 (0,542-2,67)
<b>Piombo</b>	53,7 (5,83-205)	67,9 (6,00-258)	23,8 (<0,8-86,6)	30,3 (1,78-98,7)	2,3 (0,9-6,5)	3,08 (1,34-7,42)
<b>Vanadio</b>	2,49 (<2-8,26)	3,76 (<2-13,6)	<2 (<2-5,31)	2,34 (<2-7,28)	10,9 (<2-134)	26,0 (<2-263)
<b>Zinco</b>	34,6 (4,58-250)	59,2 (13,2-300)	41,7 (7,65-178)	65,2 (17,6-241)	2,91 (<0,8-6,84)	6,97 (1,70-14,5)

pogeniche di inquinamento sono: gli stabilizzanti, i pigmenti, l'uso di leghe e miscele, i fanghi, le batterie. Le operazioni di rifusione degli acciai e l'incenerimento di fanghi e di rifiuti solidi urbani sono, inoltre, tra i maggiori responsabili della presenza di cadmio nell'aria [20, 21]. I valori medi rilevati sono inferiori di circa un ordine di grandezza rispetto al valore guida della WHO ( $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Anche gli estremi superiori dell'intero set di dati sono al disotto di tale valore. Il rapporto tra i valori medi nelle tre postazioni è di 4:3:1 (ISS:Ada:Monti Simbruini) per entrambe le frazioni  $\text{PM}_{2,5}$  e  $\text{PM}_{10}$ . Le concentrazioni invernali sono significativamente maggiori rispetto a quelle estive, in tutti e tre i siti. Si evidenzia che il cadmio è distribuito per circa l'80% nella frazione fine, e in proporzione simile nei tre siti di prelievo; ciò a dimostrazione che è veicolato dalle particelle più fini appartenenti alla frazione respirabile cui è adsorbito. Il cadmio quindi, veicolato dalle particelle più fini, è potenzialmente in grado di svolgere la sua attività tossica fino agli alveoli polmonari.

#### Cromo

Il cromo è un elemento ubiquitario in natura ed è quasi sempre presente nella forma trivalente, mentre il cromo esavalente nell'ambiente è quasi totalmente derivato da attività umane [20, 22]. Le fonti antropogeniche di cromo aerodisperso includono le emissioni provenienti da tutti i tipi di combustione e dalle attività industriali che utilizzano nei processi produttivi questo metallo. Esistono poche informazioni sulle caratteristiche dimensionali delle particelle di cromo emesse in aria (viene riportato in letteratura un valore medio di  $1,5 \mu\text{m}$  circa [22]). Il cromo viene immesso nell'aria non solo dalle industrie, ma anche da vari processi di combustione, inclusi gli incendi delle foreste, che per altro possono determinare la sua ossidazione allo stato esavalente, in percentuale non ancora ben definita. I valori medi rilevati sono relativamente bassi tenuto conto del fatto

che essi sono espressi come cromo totale, e le diverse forme in cui tale metallo può essere diffuso presentano diversa rilevanza tossicologica. Il rapporto tra i valori medi nelle tre postazioni è di 6:5:1 (ISS:Ada:Monti Simbruini) per il  $\text{PM}_{2,5}$  e di 6:6:1 per il  $\text{PM}_{10}$ . Anche in questo caso i valori medi sono nettamente più elevati nella stagione invernale. I risultati ottenuti evidenziano che nei due siti mediamente il cromo è distribuito quasi in uguale misura nelle frazioni fine e *coarse* con leggera prevalenza nella frazione *coarse*, mentre nel sito di fondo i livelli sono risultati invertiti con lieve arricchimento nella frazione fine.

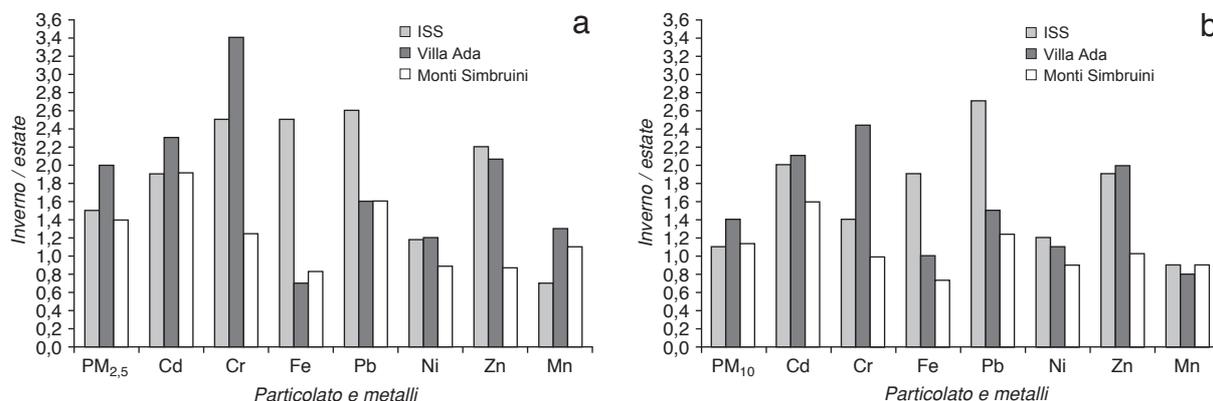
#### Ferro

I livelli di esposizione per inalazione del metallo presente in tracce nel materiale particellare aerodisperso sono ritenuti troppo bassi per indurre fenomeni di tossicità secondo i meccanismi classici specifici per ogni elemento. Una serie di studi sperimentali ha però dimostrato che i metalli di transizione, come il ferro, possono svolgere un ruolo fondamentale nei meccanismi di azione biologica associati all'esposizione al materiale particellare diffuso nell'atmosfera, partecipando, attraverso la loro azione catalitica, alla produzione di radicali dell'ossigeno [10, 11, 23]. Il ferro, in analogia con la maggior parte dei metalli di transizione, si presenta, in relazione alla sorgente di emissione, sotto forma di specie chimiche diverse, con diverse biodisponibilità e possibilità di partecipare a reazioni redox.

I valori medi rilevati sono di uno o due ordini di grandezza maggiori rispetto a quelli degli altri metalli; occorre sottolineare che il ferro è uno degli elementi ad abbondanza relativa maggiore sulla crosta terrestre. In questo caso, mentre nel sito orientato al traffico i valori medi invernali risultano marcatamente più elevati di quelli estivi, non sembra esserci una marcata dipendenza stagionale delle concentrazioni nel sito di *background* urbano e di fondo; anzi i valori medi appaiono limitatamente più elevati nella stagione estiva. Ciò verosimil-

**Tabella 4.** - Distribuzione media percentuale dei metalli nelle frazioni fine e *coarse* del  $\text{PM}_{10}$  prelevato in diverse postazioni urbane e di fondo

Metallo	ISS-orientato al traffico		Villa Ada-background urbano		Monti Simbruini-fondo	
	Fine (%)	Coarse (%)	Fine (%)	Coarse (%)	Fine (%)	Coarse (%)
Cadmio	78,8	21,2	82,3	17,7	77,4	22,6
Cromo	45,9	54,1	43,2	56,8	54,0	46,0
Ferro	26,2	73,8	31,0	68,0	72,8	27,2
Manganese	46,1	53,9	48,5	51,6	62,7	37,3
Nichel	46,4	53,6	58,4	41,6	50,7	49,3
Piombo	79,6	20,4	78,8	21,2	73,2	26,8
Vanadio	64,4	35,6	67,2	32,1	41,8	58,2
Zinco	57,3	42,7	64,3	35,7	41,0	59,0



**Fig. 1.** - Rapporti tra le concentrazioni medie nel periodo invernale e quelle nel periodo estivo, per i singoli metalli, in ciascuna frazione, nei tre diversi siti. (a) PM<sub>2.5</sub> (b) PM<sub>10</sub>.

mente può essere dovuto al fatto che, nei siti di *background* urbano e in quello di fondo, a una più limitata diffusione delle particelle contenenti ferro di origine antropogenica, dovuta alla maggiore distanza dalle sorgenti, si accompagna, una maggiore secchezza del terreno nel periodo estivo, con conseguente maggiore possibilità di risospensione della polvere di origine naturale.

Per quanto riguarda la distribuzione del ferro nel PM<sub>10</sub>, nelle postazioni urbane la quota presente nella frazione *coarse* rappresenta circa il 70%, ed è presumibilmente attribuibile alla diffusa presenza di particelle grossolane, derivanti dalla ossidazione ed usura di manufatti metallici, facilmente risospensibili durante le normali attività urbane. Nella postazione di fondo il ferro è più abbondante nella componente fine (73%) probabilmente a causa del trasporto eolico delle particelle più leggere e a una probabile origine diversa del ferro. Ciò è evidenziato anche dal diverso rapporto tra le concentrazioni medie rilevate nei diversi siti a seconda delle frazioni considerate: infatti tale rapporto è pari a 2:2:1 (ISS:Ada:Monti Simbruini) per il ferro nel PM<sub>2.5</sub>, mentre è pari a 6:4:1 per il ferro nel PM<sub>10</sub>. Questo sembra confermare la presenza in ambiente urbano di sorgenti di ferro nella granulometria *coarse*.

#### Manganese

Il manganese è uno degli elementi più abbondanti sulla crosta terrestre ed è ugualmente distribuito tra mare, terra, rocce, sedimenti e materiale biologico. Le maggiori fonti di manganese derivano dall'industria siderurgica e, in minima parte, dalla produzione di fertilizzanti e fungicidi [24].

I valori rilevati risultano di un ordine di grandezza inferiori rispetto al valore guida proposto dalla WHO (150 ng/m<sup>3</sup>).

L'incremento delle concentrazioni nel periodo invernale è molto meno marcato rispetto al caso di altri

metalli (Pb, Cd, Zn). Al contrario le concentrazioni rilevate non sembrano dipendere fortemente dal periodo stagionale in cui sono state determinate.

Il rapporto tra i valori medi nelle tre postazioni è di 3:3:1 (ISS:Ada:Monti Simbruini) per la frazione PM<sub>2.5</sub> e di 4:4:1 per il PM<sub>10</sub>, ad indicare comunque un contributo non trascurabile delle attività antropiche sulla presenza di questo metallo nell'area urbana di Roma. La sua presenza nel PM<sub>10</sub> è risultata approssimativamente egualmente distribuita tra le frazioni fine e *coarse* nei siti urbani, con un arricchimento della frazione fine nel sito di fondo, in analogia a quanto descritto per il ferro e il cromo.

#### Nichel

Il nichel è un elemento ubiquitario rilevato in diversi comparti della biosfera. Le sue principali fonti naturali sono rappresentate dagli aerosol continuamente prodotti dalla superficie oceanica, dalle polveri del terreno trasportate dal vento, dalle ceneri vulcaniche e in quantità minore dagli incendi di foreste. Le fonti principali di emissioni nell'ambiente sono l'uso di carbone e di olii combustibili per la produzione di calore ed energia elettrica, l'incenerimento dei rifiuti, la produzione di leghe resistenti alla corrosione; molti residui vengono dispersi nelle acque.

Il trasporto e la distribuzione del nichel in forma particellare dipendono strettamente dalle dimensioni delle particelle stesse e dalle condizioni atmosferiche. Le dimensioni delle particelle dipendono principalmente, invece, dalle fonti di emissione: in genere quelle emesse da fonti antropogeniche risultano più piccole [20, 25].

Le concentrazioni medie rilevate nei due siti urbani sono limitatamente inferiori (meno del 50%) rispetto al limite proposto dalla direttiva Europea di prossima emanazione.

Il rapporto tra i valori medi nelle tre postazioni è di 4:6:1 (ISS:Ada:Monti Simbruini) per la frazione  $PM_{2,5}$  e di 5:5:1 per il  $PM_{10}$ . La stagionalità è assai meno marcata: valori limitatamente più elevati sono stati evidenziati in inverno nel sito orientato al traffico, mentre la situazione è invertita negli altri due siti, con valori limitatamente più elevati nel periodo estivo. Dal punto di vista dimensionale i risultati prodotti da questo studio mostrano che il nichel risulta equamente distribuito tra le frazioni componenti il  $PM_{10}$ , indipendentemente dal sito.

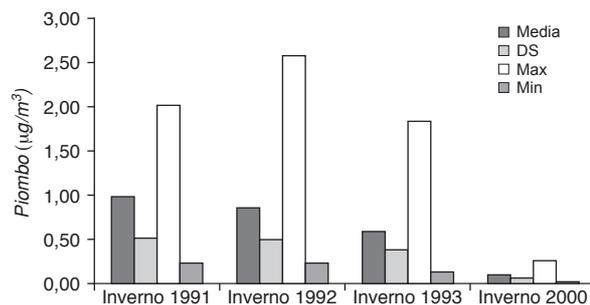
### Piombo

Il contributo di piombo proveniente da fonti naturali nell'ambiente è piuttosto limitato; riferendosi all'esposizione umana, queste fonti sono trascurabili [26].

Le principali sorgenti antropogeniche del piombo nell'ambiente derivano dal suo uso nel settore industriale e tecnologico, ma la fonte principale di inquinamento, circa 80-90%, è stata per anni la combustione delle benzine contenenti additivi al Pb-alchile. L'introduzione della marmitta catalitica e la progressiva diminuzione del consumo della benzina contenenti additivi al Pb-alchile a favore della benzina senza piombo ha ridotto, in maniera progressiva, la concentrazione di piombo nell'aria urbana, come illustrato nella Fig. 2.

Il trasporto e la distribuzione del piombo da fonti stazionarie o mobili avviene principalmente attraverso l'aria. Sebbene grandi quantità vengano rilasciate anche nel terreno, da cui possono essere risospese nell'atmosfera a causa delle consuete attività urbane, e nell'acqua, il metallo tende a localizzarsi nelle vicinanze dei punti di tale rilascio. Il piombo che viene immesso nell'aria delle zone di traffico intenso, precipita prevalentemente nella zona metropolitana più vicina e la frazione che rimane in aria (20% circa) è ampiamente dispersa [27].

I valori medi rilevati risultano di circa un ordine di grandezza inferiori rispetto al valore guida proposto dalla WHO ( $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). In generale si rileva che i massimi di concentrazione sono sempre presenti nei mesi freddi dove, probabilmente, c'è un maggior impiego dell'autovettura privata associato all'utilizzo degli impianti domestici di riscaldamento e alle condizioni climatiche che determinano situazioni di ristagno dell'aria urbana [18, 26]. Il rapporto tra i valori medi nelle tre postazioni è di 23:10:1 (ISS:Ada:Monti Simbruini) per il Pb nel  $PM_{2,5}$  e di 22:10:1 per il piombo nel  $PM_{10}$ . Il fatto che le concentrazioni di piombo siano quasi il doppio nel sito orientato al traffico (ISS) rispetto al sito di *background* urbano (Villa Ada), a differenza di quanto osservato per tutti gli altri metalli, sottolinea l'importanza del traffico autoveicolare come sorgente primaria di tale inquinante. Inoltre la grande differenza tra i valori determinati nell'area urbana rispetto a quelli rilevati nella zona di fondo conferma da



**Fig. 2.** - Decremento dei livelli di concentrazione di piombo aerodisperso: confronto tra diversi anni nel periodo invernale (sito orientato al traffico ISS). DS: deviazione standard.

una parte la quasi totale assenza di sorgenti naturali di piombo e dall'altra il fatto che sebbene diminuito nel tempo, il piombo aerodisperso originato dal traffico autoveicolare rappresenta ancora, in un ambiente urbano privo di importanti sorgenti industriali, la principale fonte di inquinamento da metalli.

I risultati del presente studio confermano inoltre la preponderante presenza di piombo nella frazione *fine* (circa 80% in proporzione confrontabile in tutti i siti) suggerendo una stessa origine (processi di combustione, traffico) dell'inquinante, che conserva queste caratteristiche anche a seguito del trasporto a lunga distanza.

### Vanadio

Il vanadio non è presente in natura nella forma metallica ma solo sotto forma di composti.

Si ritrova principalmente nei combustibili fossili (olio, carbone, olio di scisto). Tutti i tipi di carbone contengono alte percentuali di vanadio; le polveri di carbone, inoltre, costituiscono una sorgente supplementare di metallo. Il petrolio è un'altra fonte di vanadio: un gran numero di giacimenti ne presenta un alto contenuto. Le fonti naturali di vanadio possono influenzare in misura minima i livelli di base in aria. Comunque, si riscontrano cospicue variazioni geografiche e stagionali, causate, probabilmente, dalle variazioni di concentrazione del vanadio nei combustibili e nel carbone; i livelli atmosferici del metallo nelle comunità umane dipendono principalmente dal livello di vanadio nel combustibile usato e da fattori meteorologici [28].

Il vanadio nei centri urbani deriva essenzialmente dall'utilizzo degli oli combustibili e del carbone.

I valori rilevati erano spesso al di sotto del limite di rilevabilità del metodo ( $2 \text{ ng}/\text{m}^3$ ).

Il vanadio è risultato rilevabile in modo inatteso nel sito rurale durante gli ultimi tre prelievi, nel periodo invernale, andando ad influenzare il valore medio annuale. L'origine di questo fenomeno è poco chiara. L'ipotesi di emissioni locali (utilizzo di carbone per riscaldamento), non è adeguatamente supportata né da

evidenze sul luogo, né dai risultati relativi agli altri elementi analizzati e ai livelli di  $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$ .

Esso comunque prevale nella frazione fine (67%), dove in generale si accumulano i prodotti delle combustioni.

### Zinco

Lo zinco è un elemento naturalmente presente nell'ambiente ed in campioni biologici. Solo trascurabili quantità di zinco possono essere inalate dall'aria ambiente, ma esposizioni rilevanti a polveri, fumi e composti di zinco sono possibili negli ambienti di lavoro. Lo zinco aerodisperso, non presenta particolari rilevanze di tipo igienico sanitario negli ambienti di vita lontani da sorgenti industriali, e viene normalmente utilizzato come tracciante o per valutare i fattori di arricchimento, cioè il contributo antropogenico alla normale presenza dovuta a sorgenti naturali, dell'elemento e dei suoi composti nell'aria [24].

Il rapporto tra i valori medi nelle tre postazioni è di 12:14:1 (ISS:Ada:Monti Simbruini) per lo zinco nel  $PM_{2,5}$  e di 8:9:1 per lo Zn nel  $PM_{10}$ . I valori riscontrati nell'indagine mostrano una prevalenza (limitata) nella frazione fine nelle postazioni cittadine, mentre nella postazione di fondo circa il 60% è presente nella frazione *coarse*. E' anche in questo caso evidente un contributo antropogenico alle concentrazioni di zinco nel materiale particellare aerodisperso; l'effetto risulta ancora più marcato nel periodo invernale.

### Conclusioni

Nell'ambito di diverse campagne di prelievo di materiale particellare,  $PM_{2,5}$  e  $PM_{10}$ , sono stati raccolti circa 400 campioni, in diversi periodi stagionali, in due siti nell'area urbana di Roma, e in un sito di fondo nel parco regionale dei Monti Simbruini.

Sui campioni raccolti è stata effettuata la determinazione di metalli di particolare rilevanza igienico-sanitaria (Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn).

I valori medi rilevati nelle diverse frazioni, sono risultati inferiori ai valori limite di soglia richiesti dall'UE e ai valori guida della WHO. Ciò conferma le precedenti osservazioni effettuate nell'ambiente urbano di Roma [29], dove non sono presenti rilevanti sorgenti di inquinamento di origine industriale, che evidenziavano livelli di inquinamento da metalli relativamente bassi, rispetto ai valori limite proposti.

Alcune importanti differenze sono emerse dal confronto tra le concentrazioni medie rilevate nei tre siti: in particolare, sebbene la concentrazione di piombo sia notevolmente diminuita rispetto ai livelli riscontrati a Roma in precedenti indagini [30] grazie all'introduzione della benzina senza piombo, esso

rimane tuttora il metallo la cui presenza, di origine antropogenica, è nettamente maggiore nell'area urbana, rispetto a quella di fondo. La sua concentrazione media nel  $PM_{10}$  nell'area urbana è infatti 22 volte quella del sito di fondo, mentre per gli altri metalli, il rapporto oscilla tra 3 e 12 volte.

I metalli si distribuiscono in maniera diversa tra le frazioni fine e *coarse*; in particolare nei siti urbani, piombo, cadmio, vanadio e, in modo più limitato, zinco si distribuiscono prevalentemente nella frazione fine, suggerendo una prevalenza delle sorgenti di tipo combustivo; nichel, cromo e manganese sono distribuiti in maniera equa tra le due frazioni; il solo ferro prevale nettamente nella frazione *coarse*, suggerendo la presenza di sorgenti rilevanti in ambiente urbano nella granulometria 2,5-10  $\mu m$ . Ciò è verosimilmente dovuto alla produzione di polvere da usura di manufatti metallici, e alla risospensione di questi residui dovuta al movimento della massa d'aria a bassa quota dovuta al movimento continuo di mezzi sulle strade. Non bisogna dimenticare tuttavia che il ferro è uno degli elementi più abbondanti sulla crosta terrestre; questo spiega anche i valori generalmente più alti di uno o due ordini di grandezza rispetto agli altri metalli determinati.

Mentre per cadmio, cromo, nichel e piombo la distribuzione tra le due frazioni risulta analoga nei tre siti, per il vanadio e lo zinco si inverte limitatamente (prevalenza della frazione *coarse* nel sito di fondo), per il manganese diventa più importante la presenza nella frazione fine, e per il ferro si inverte nettamente a favore della frazione fine a causa della mancanza nella zona di fondo di sorgenti di ferro nella granulometria *coarse* e del trasporto selettivo a lunga distanza delle particelle più fini. E' stata infine evidenziata una dipendenza stagionale dei livelli di concentrazione dei metalli nel materiale particellare; essi in generale sono più elevati nella stagione invernale, in coincidenza con l'aumento del contributo determinato dalle sorgenti tipiche in ambiente urbano (traffico autoveicolare e riscaldamento domestico) e a conferma di quanto già messo in evidenza per il materiale particellare nella stessa area urbana [18].

### Ringraziamenti

I dati sono stati raccolti nell'ambito del progetto, realizzato con il supporto finanziario del Ministero dell'Ambiente: "Aspetti igienico-sanitari dell'inquinamento atmosferico nelle aree urbane".

Sottoprogetto 1 (Fasc. A79 - Linea 2) "Valutazione dei livelli di esposizione a microinquinanti ad alta rilevanza tossicologica nelle aree urbane: studio-pilota per l'individuazione delle priorità e definizione dell'approccio metodologico - Studio del particolato e di metalli pesanti selezionati".

Sottoprogetto 2 (Fasc. A79 - Linea 3) "Effetti sulla salute dell'inquinamento atmosferico nelle aree urbane - Studio degli effetti dell'inquinamento atmosferico sulla funzionalità cardiaca e respiratoria in individui suscettibili".

Si ringrazia Edoardo Menichini del Laboratorio di Igiene Ambientale dell'Istituto Superiore di Sanità, per i preziosi consigli forniti in fase di revisione del testo.

Lavoro presentato su invito.  
Accettato il 14 maggio 2003.

## BIBLIOGRAFIA

- Dockery W, Pope CA. Acute respiratory effect of particulate air pollution. *Ann Rev Public Health* 1994;15:107-32.
- Pope CA III, Thun MG, Namboodiri MM, Dockery DW, Evans JS, Speizer FE, Health JCW. Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of US adults. *Am J Respir Crit Care Med* 1995;151:669-74.
- Schwartz J, Dockery DW, Neas LM. Is daily mortality associated specifically with fine particles? *J Air Waste Manag Assoc* 1996;46:927-39.
- Katsouyanni K, Touloumi G, Spix C, Schwartz J, Balducci F, Medina S, Rossi G, Wojtyniak B, Sunyer J, Bacharova L, Schouten JP, Ponka A, Anderson HR. Short term effects of ambient sulphur dioxide and particulate matter on mortality in 12 European cities: results from time series data from the APHEA project. *Br Med J* 1997; 314:1658-63.
- Biggeri A, Bellini P, Terracini B. Metanalisi italiana degli studi sugli effetti a breve termine dell'inquinamento atmosferico. *Epidemiol Prev* 2001;25(suppl. 2):1-72.
- World Health Organization. *Air quality guidelines for Europe*. 2nd ed. Copenhagen: Regional Office for Europe. (WHO Regional Publications, European Series, no. 91; 2000).
- Daniels MJ, Ominici F, Samet JM, Zeger SL. Estimating particulate matter mortality dose-response curves and threshold levels: an analysis of daily time-series for the 20 largest US cities. *Am J Epidemiol* 2000;152(59):397-406.
- Peters A, Wichmann HE, Tuch T, Heinrich J, Heyder J. Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. *Am J Respir Crit Care Med* 1997;155: 1376-1383.
- Borm PJ. Munich workshop on evaluation of fiber and particle toxicity: an introduction. *Inhal Toxicol* 2002;14 (1):1-3.
- Miller FJ, Anjilvel S, Ménache M, Asgharian B, Gerrity T. Dosimetric issues relating to particulate toxicity. *Inhal Toxicol* 1995;7:615-32.
- Diociaiuti M, Balduzzi M, De Berardis B, Cattani G, Stacchini G, Ziemacki G, Marconi A, Paoletti L. The two PM<sub>2.5</sub> (fine) and PM<sub>2.5-10</sub> (coarse) fractions: evidence of different biological activity. *Environ Res* 2001;86:254-62.
- Ambient air pollution by As, Cd and Ni compounds. Position Paper*. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities; 2001.
- Unione Europea. Direttiva del Consiglio 96/62/EC del 27 settembre 1996 sulla valutazione e gestione della qualità dell'aria. *Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee* L 296, 21 novembre 1996 p. 55-63.
- Unione Europea. Direttiva 1999/30/CE del Consiglio del 22 aprile 1999, concernente i valori limite di qualità dell'aria ambiente per il biossido di zolfo, il biossido di azoto, gli ossidi di azoto, le particelle e il piombo. *Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee* L 163, 29 giugno 1999.
- Italia. Decreto 2 aprile 2002, n. 60. Recepimento della direttiva 1999/30/CE del Consiglio del 22 aprile 1999 concernente i valori limite di qualità dell'aria ambiente per il biossido di zolfo, il biossido di azoto, gli ossidi di azoto, le particelle e il piombo e della direttiva 2000/69/CE relativa ai valori limite di qualità dell'aria ambiente per il benzene ed il monossido di carbonio. *Gazzetta Ufficiale* n. 87, 13 aprile 2002 (suppl. ord. n. 77).
- Chow JC. Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles. *J Air Waste Manage Assoc* 1995;45:320-82.
- Italia. Decreto ministeriale 25 novembre 1994. Aggiornamento delle norme tecniche in materia di limiti di concentrazione e di livelli di attenzione e di allarme per gli inquinamenti atmosferici nelle aree urbane e disposizioni per la misura di alcuni inquinanti di cui al decreto ministeriale 15 aprile 1994. *Gazzetta Ufficiale* n. 290, 13 dicembre 1994 (suppl. ord.).
- Marconi A, Menichini E, Ziemacki G, Cattani G, Stacchini G. Misure di materiale particellare PM<sub>10</sub> e PM<sub>2.5</sub> nell'atmosfera di Roma. *Ann Ist Super Sanità* 2000;36(3):285-9.
- CEN/TC 264/WG 14. *Air quality - Reference method for the measurement of Pb/Cd/As/Ni in ambient air for the implementation of EC air quality directives*. (Working document no. 609, 12.11.2002).
- Ziemacki G, Viviano G, Merli F. Heavy metals: sources and environmental presence. *Ann Ist Super Sanità* 1989;25(3): 531-6.
- International Programme on Chemical Safety. *Cadmium*. Geneva: IPCS, WHO; 1992. (Environmental Health Criteria n. 135).
- International Programme on Chemical Safety. *Chromium*. Geneva: IPCS, WHO; 1988. (Environmental Health Criteria n. 61).
- LAY JC, Zeman KL, Ghio AJ, Bennet WD. Effects of inhaled iron oxide particles on alveolar epithelias permeability in normal subjects. *Inhalation Toxicology* 2001;13:1065-78.
- International Programme on Chemical Safety. Geneva: IPCS, WHO; 1981. *Manganese*. (Environmental Health Criteria n. 17).
- International Programme on Chemical Safety. *Nickel*. Geneva: IPCS, WHO; 1991. (Environmental Health Criteria n. 108).
- International Programme on Chemical Safety. *Lead*. Geneva: IPCS, WHO; 1989. (Environmental Health Criteria n. 85).
- International Programme on Chemical Safety. *Vanadium*. Geneva: IPCS, WHO; 1988. (Environmental Health Criteria n. 81).
- International Programme on Chemical Safety. *Zinc*. Geneva: IPCS, WHO; 2001. (Environmental Health Criteria n. 221).
- D'Innocenzio F, Di Filippo P, Lepore L, Marconi A. PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> concentrations in urban air and size fraction distribution of toxic metals. *Ann Chim* 1998;88:281-9.
- Ziemacki G, Marconi A, Cattani G, Stacchini G. Determinazione e valutazione dei livelli di piombo a Roma nel confronto con serie storiche. In: Atti della II Conferenza Nazionale "I metalli pesanti nell'ambiente". Sassari, 4-5 maggio 2000. Sassari: Società Chimica Italiana; 2000. p. 41.

*Giovanni ZIEMACKI, Giorgio CATTANI, Maria Carmela CUSANO et al.*

