



# Inserimento di un modulo per il trattamento dei POP e dei metalli pesanti nel modello FARM

**Autori**

C. Silibello

**Riferimento**

ARIANET R2009.31

**Relazione** ARIANET R2009.31

**Autori:** C. Silibello

---

**Committente:** ENEA-Bologna

# INDICE

Introduzione.....	3
1 Processi chimico-fisici che coinvolgono i POP ed i metalli pesanti.....	4
2 Conclusioni .....	9
Bibliografia .....	10

## Introduzione

Nell'ambito della Convenzione ENEA-Ministero dell'Ambiente è previsto l'inserimento nel modello FARM di un modulo per il trattamento dei POP (Persistent Organic Pollutants) e dei metalli pesanti. I POP sono contaminanti chimici di origine antropica (es., produzione industriale, pratiche agro-zootecniche, produzione/smaltimento di rifiuti) caratterizzati da una marcata stabilità intrinseca che consente loro di rimanere a lungo inalterati nell'ambiente, di diffondersi sia su ampie aree geografiche sia tra comparti ambientali e di accumularsi negli organismi viventi. Essi sono pericolosi per l'essere umano perché considerati probabili cancerogeni.

Tali composti includono:

- *Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)*, composti costituiti da idrocarburi con due o più anelli aromatici condensati alcuni dei quali presentano elevata pericolosità: benzo[a]antracene, benzo[b+j+k]fluorantene, benzo[a]pirene (B[a]P), dibenzo[a,h]antracene e indeno[1,2,3-cd]pirene);
- *Policlorobifenili (PCB)*, prodotti nei paesi occidentali fino alla metà degli anni '80 per molti anni su vasta scala per diversi usi industriali sono caratterizzati da una elevata stabilità chimico-fisica, persistenza ambientale e forte potenziale di bioaccumulo/biomagnificazione);
- *Policlorodibenzodiossine* ed i *policlorodibenzofurani (PCDD e PCDF)*, noti come diossine e furani sono composti eteroaromatici policlorurati che presentano una lunga persistenza ambientale ed un'elevata tendenza al bioaccumulo nei vari livelli delle catene alimentari. Tra i 210 congeneri che compongono tale gruppo, solo i 17 composti 2,3,7,8-clorosostituiti hanno interesse tossicologico a causa del loro potenziale cancerogeno e dei possibili effetti sulla riproduzione, sullo sviluppo neurocomportamentale e sui sistemi endocrino e immunitario osservati in animali da laboratorio);
- *Pesticidi* (es. DDT, esaclorobenzene costituiscono un gruppo di molecole sviluppate per il controllo di organismi nocivi, soprattutto in campo agricolo che risultano tuttavia essere tossici anche per altri organismi, incluso l'uomo).

Il termine *metallo pesante* si riferisce a tutti gli elementi chimici metallici che hanno una densità relativamente alta, sono tossici in basse concentrazioni e tendono a bioaccumularsi. Esempi di metalli pesanti includono il mercurio (Hg), il cadmio (Cd), l'arsenico (As), il cromo (Cr), il tallio (Tl) ed il piombo (Pb). I metalli pesanti sono componenti naturali della crosta terrestre e non possono essere degradati o distrutti. In piccola misura entrano nel nostro corpo via cibo, acqua ed aria. Come elementi in tracce, alcuni metalli pesanti (per esempio rame, selenio, zinco) sono essenziali per mantenere il metabolismo del corpo umano; tuttavia, a concentrazioni più alte possono portare ad avvelenamento. Tali composti sono caratterizzati da bassissima volatilità e si assume siano trasportati in atmosfera mediante il particolato. Tra questi composti di particolare interesse è il mercurio che è presente in atmosfera in forma gassosa (Hg(0), Hg(II)) e particellare. Esso può rimanere in tale forma in atmosfera per un lungo periodo (dell'ordine di 1 anno) e quindi la sua presenza in atmosfera costituisce un problema a scala globale.

Di seguito verrà fornita una breve descrizione della versione del modello FARM che include il trattamento di tali inquinanti.

# 1 Processi chimico-fisici che coinvolgono i POP ed i metalli pesanti.

Vista l'elevata stabilità che caratterizza il comportamento di tali inquinanti in atmosfera si è ritenuto opportuno utilizzare come base di partenza la versione del codice FARM utilizzata per studi di acidificazione. Tale versione del modello non richiede una descrizione dettagliata dei processi fotochimici connessi alla formazione di ozono: in tale meccanismo le specie chimiche ozono ( $O_3$ ), radicale ossidrile (OH), il radicale perossiacetile ( $CH_3C(O)O_2$ ) ed il perossido di idrogeno ( $H_2O_2$ ) non vengono calcolate ma vengono fornite o stimate mediante l'utilizzo di relazioni empiriche. Nella tabelle seguenti vengono presentate le specie chimiche ed il meccanismo cinetico gassoso considerato che è derivato, relativamente ai POP, dal modello MSCE-POP (Gusev *et al*, 2005):

**Tabella 1 – Specie chimiche considerate per il trattamento dei POP e dei metalli pesanti.**

<b>Composti acidificanti</b>	
NO	Nitric oxide
NO <sub>2</sub>	Nitrogen dioxide
NO <sub>3</sub>	Nitrate radical
HNO <sub>3</sub>	Nitric acid
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nitrogen pentoxide
PAN	Peroxyacetyl nitrate
SO <sub>2</sub>	Sulfur dioxide
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfuric acid
<b>IPA (PAH)</b>	
PAH1	B[a]P, Benzo[a]pyrene
PAH2	B[b]F, Benzo[b]fluorene
PAH3	B[k]F, Benzo[k]fluorene
I_P	indeno[1,2,3-cd]pyrene
<b>Dioxins</b>	
PCDD1	2,3,7,8-TeCDD
PCDD2	1,2,3,7,8-PeCDD
PCDD3	1,2,3,4,7,8-HxCDD
PCDD4	1,2,3,6,7,8-HxCDD
PCDD5	1,2,3,7,8,9-HxCDD
PCDD6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
OCDD	OCDD
<b>Furans</b>	
PCDF1	2,3,7,8-TeCDF
PCDF2	1,2,3,7,8-PeCDF
PCDF3	2,3,4,7,8-PeCDF
PCDF4	1,2,3,4,7,8-HxCDF
PCDF5	1,2,3,6,7,8-HxCDF
PCDF6	1,2,3,7,8,9-HxCDF
PCDF7	2,3,4,6,7,8-HxCDF
PCDF8	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF
PCDF9	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
OCDF	OCDF
<b>PCB</b>	
PCB1	PCB-28
PCB2	PCB-105
PCB3	PCB-118
PCB4	PCB-153
PCB5	PCB-180
<b>Pesticides</b>	

GHCH HCB	gamma-Hexachlorocyclohexane C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>
<b>Mercury</b>	
Hg HgO HgAER	Mercury elemental (Hg(0), GEM) Mercury oxide (Hg(II), RGM) Mercury in particulate form
<b>Fixed species</b>	
O <sub>3</sub> OH CCO_O2 H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ozone Hydroxyl radical CH <sub>3</sub> C(O)O <sub>2</sub> - peroxyacetyl radical Water Hydrogen peroxide

**Tabella 2 – Meccanismo cinetico considerato.**

<b>EMEP Acid Reactions: EMEP, 2003</b>
NO <sub>2</sub> + hv = NO O <sub>3</sub> + NO = NO <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> = NO <sub>3</sub> OH + NO <sub>2</sub> = HNO <sub>3</sub> CCO_O2 + NO <sub>2</sub> = PAN PAN = NO <sub>2</sub> OH + SO <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + hv = NO NO <sub>3</sub> + hv = NO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub> = N <sub>2</sub> O N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O = 2HNO <sub>3</sub> NO + NO <sub>3</sub> = 2NO <sub>2</sub>
<b>PAHs: Meylan and Howard, 1993</b>
PAH1 + OH = PAH2 + OH = PAH3 + OH = I_P + OH =
<b>Dioxins: Brubaker and Hites, 1997</b>
PCDD1 +OH = PCDD2 +OH = PCDD3 +OH = PCDD4 +OH = PCDD5 +OH = PCDD6 +OH = OCDD +OH =
<b>Dioxins: Brubaker and Hites, 1997</b>
PCDF1 +OH = PCDF2 +OH = PCDF3 +OH = PCDF4 +OH = PCDF5 +OH = PCDF6 +OH = PCDF7 +OH = PCDF8 +OH = PCDF9 +OH = OCDF +OH =
<b>PCB: Anderson and Hites, 1996; Beyer and Matthies, 2001</b>

PCB1 +OH = PCB2 +OH = PCB3 +OH = PCB4 +OH = PCB5 +OH =
<b>Pesticides: Brubaker and Hites, 1998</b>
GHCH +OH = HCB +OH =
<b>Mercury: Xie et al., 2008; HgAER from CMAQ</b>
Hg + O3 = 0.5HgO + 0.5HgAER Hg + OH = 0.5HgO + 0.5HgAER Hg + H2O2 = Hg(OH) <sub>2</sub> (as Hg(II)) Hg + NO3 = HgO + NO2

Si osservi che i metalli pesanti, ad eccezione del mercurio, non sono esplicitamente considerati perché trattati nel modello come specie traccianti.

L'integrazione numerica delle equazioni chimiche precedentemente descritta viene effettuata mediante l'interfaccia KPP (Kinetic PreProcessor; Damian *et al*, 2002; Daeuscu *et al* 2003; Sandu *et al* 2003, 2006) associata ai solver LSODE (Radhakrishnan e Hindmarsh, 1993) e Rosenbrock (Sandu *et al.*, 1997).

Per quanto riguarda l'interazione tra le fasi omogenea gassosa e particellare si utilizza il modulo di aerosol *aero0* che considera l'equilibrio termodinamico che si instaura tra ammoniaca, acido nitrico ed acido solforico che da luogo alla formazione in fase solida di solfato e nitrato di ammonio (Seinfeld e Pandis, 1998). A tali specie si aggiungono quindi i POP ed il mercurio provenienti dalla fase gassosa e che vengono adsorbiti sul particolato.

Il partizionamento dei POP viene rappresentato mediante l'utilizzo del modello Junge-Pankow [Junge, 1977; Pankow, 1987], secondo il quale la frazione  $\Phi$  di POP adsorbita sul particolato, in particolare sulla frazione fine (PM2.5), risulta pari a:

$$\Phi = \frac{c \cdot \theta}{(p_{OL} + c \cdot \theta)}$$

ove:  $c$  è una costante che dipende dai parametri termodinamici relativi ai processi di adsorbimento e dalle proprietà superficiali del particolato e che è assunta pari a 0.17 Pa·m [Junge, 1977] e  $\theta$  è la superficie specifica dell'aerosol aerosol [ $m^2/m^3$ ] e  $p_{OL}$  la pressione di vapore (Pa) del POP.

Per quanto riguarda il mercurio si considera, in aggiunta alla formazione di composti formati nella fase gassosa che si assume condensino completamente sul particolato (HgAER), l'adsorbimento di Hg(II) sul particolato all'interno delle nuvole (Seigneur *et al.*, 1998). A tale scopo viene quindi considerato un semplice meccanismo chimico in fase acquosa descritto nella tabella seguente (Yarwood *et al.*, 2003).

**Tabella 3 – Reazioni chimiche in fase acquosa che coinvolgono il mercurio.**

<b>Henry's equilibria</b>
$Hg^0_{(g)} \leftrightarrow Hg^0_{(aq)}$ $HgCl_{2(g)} \leftrightarrow HgCl_{2(aq)}$ (HgCl <sub>2</sub> as Hg(II)) $Hg(OH)_{2(g)} \leftrightarrow Hg(OH)_{2(aq)}$ (Hg(OH) <sub>2</sub> as Hg(II))
<b>Aqueous-phase chemical equilibria</b>

$\text{HgCl}_{2(aq)} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ $\text{Hg}(\text{OH})_{2(aq)} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^-$ $\text{Hg}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{HgSO}_3$ $\text{HgSO}_3 + \text{SO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$
<b>Aqueous Kinetic Reactions</b>
$\text{Hg}^0_{(aq)} + \text{O}_3_{(aq)} \rightarrow \text{Hg}^{2+}_{(aq)}$ $\text{Hg}^0_{(aq)} + \text{OH}_{(aq)} \rightarrow \text{Hg}^{2+}_{(aq)}$ $\text{HgSO}_{3(aq)} \rightarrow \text{Hg}^0_{(aq)}$ $\text{Hg}^{2+}_{(aq)} + \text{HO}_{2(aq)} \rightarrow \text{Hg}^0_{(aq)}$ $\text{Hg}^0_{(aq)} + \text{HOCl}_{(aq)} \rightarrow \text{Hg}^{2+}_{(aq)}$ $\text{Hg}^0_{(aq)} + \text{OCl}^-_{(aq)} \rightarrow \text{Hg}^{2+}_{(aq)}$
<b>Adsorption of Hg(II) on PM (Seigneur <i>et al.</i>, 1998)</b>
$\text{Hg(II)}_{(aq)} \leftrightarrow \text{H(II)}_{(p)}$

Le specie HOCl e OCl<sup>-</sup> si formano a seguito della entrata in soluzione e la successiva dissociazione della molecola di cloro (Cl<sub>2</sub>), mentre la specie Hg(II)<sub>(aq)</sub> si riferisce a tutte le specie divalenti del mercurio presenti in soluzione (=Hg<sup>2+</sup>+HgCl<sub>2(aq)</sub>+Hg(OH)<sub>2(aq)</sub>+HgSO<sub>3(aq)</sub>+Hg(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>). Per quanto riguarda l'acido cloridrico (HCl) ed il cloro (Cl<sub>2</sub>) vengono considerati profili verticali tipici.

Relativamente ai processi di deposizione secca occorre distinguere tra i POP ed i metalli pesanti presenti nella fase gassosa e particellare. Per le specie presenti nella fase particellare è possibile utilizzare velocità di deposizione stimate in funzione della granulometria sulla quale questi composti sono solitamente presenti (tipicamente valori per la frazione fine). Per quanto concerne la fase gassosa si ritiene che tale processo sia trascurabile per i POP presenti, mentre per il mercurio è possibile utilizzare i parametri proposti in Lin *et al.* (2006) per il calcolo delle velocità di deposizione secca relative ad Hg(0) ed a Hg(II).

La parametrizzazione della deposizione umida segue l'approccio proposto in EMEP (2003) che considera lo scavenging di gas e particelle all'interno ed al di sotto delle nuvole.

Di seguito vengono mostrati infine i risultati di una applicazione di tale versione del modello FARM ad un caso test sulla laguna veneta limitatamente al benzo[a]pirene ed alle diverse componenti del mercurio. In tale applicazione sono stati utilizzati i solver LSODE e Rosenbrok che hanno prodotto risultati analoghi. Tali risultati hanno un carattere preliminare ed hanno lo scopo di verificare la funzionalità di tale versione del modello FARM.



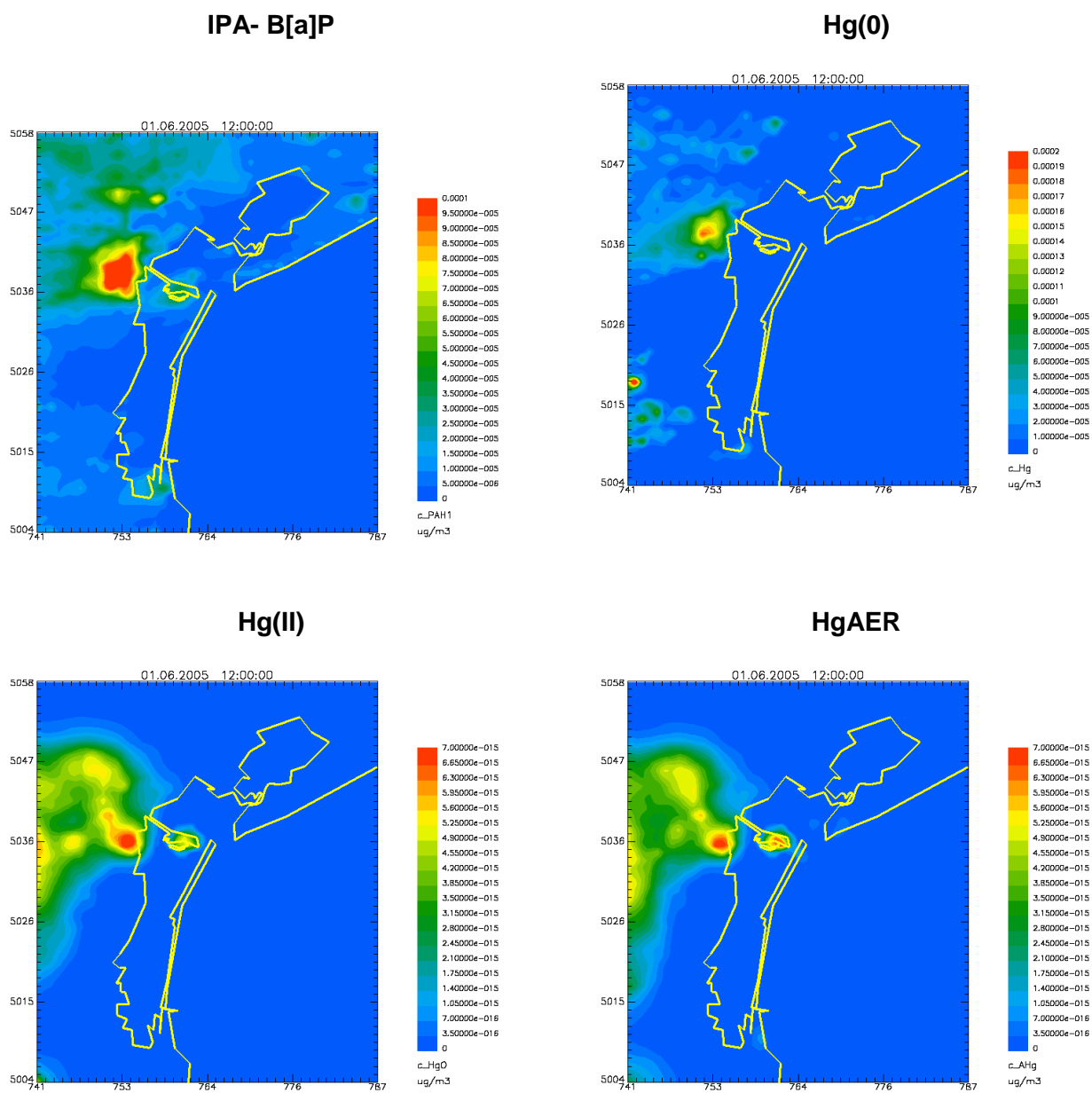


Figura 1 – Risultati preliminari di una applicazione di tale versione del modello FARM ad un caso test sulla laguna.

## 2 Conclusioni

Il presente documento descrive brevemente le caratteristiche di una nuova versione del modello FARM che include il trattamento dei POP e dei metalli pesanti. I metalli pesanti, ad eccezione del mercurio, non sono esplicitamente considerati in tale documento perché trattati nel modello come specie traccianti presenti in fase particellare. Tale versione è stata realizzata mediante l'utilizzo dell'interfaccia KPP ed è basata, relativamente ai POP, sul modello MSCE-POP che considera l'ossidazione di tali composti ad opera del radicale OH. Per quanto riguarda il mercurio si considerano le reazioni di ossidazione del mercurio elementare Hg(0), ad opera dell'ozono, del radicale OH, del perossido di idrogeno e del radicale nitrato, che portano alla formazione di mercurio ossidato Hg(II) e, parzialmente, ad una frazione adsorbita sul particolato. Nel modello si considera inoltre l'ulteriore adsorbimento di Hg(II) sul particolato all'interno delle nuvole così come effettuato nella versione del modello CAMx realizzata per lo studio di tale inquinante.

Relativamente ai processi di deposizione (secca ed umida) si distingue la presenza dei POP e del mercurio nella fase gassosa e particellare, considerando velocità di deposizione secca e parametri per la deposizione umida caratteristici per le diverse specie presenti in tali fasi.

Nel documento sono riportati infine i risultati preliminari di una applicazione del modello ad un caso test che ha permesso una prima verifica di funzionalità del codice.

## Bibliografia

- Anderson, P.N., Hites, R.A. (1996) OH Radical Reactions: The Major Removal Pathway for Polychlorinated Biphenyls from the Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 5, 1756 – 1763.
- Beyer, A., Matthies, M. (2001) Criteria for Atmospheric Long-range Transport Potential and Persistence of Pesticides and Industrial Chemicals. Umweltforschungsplan des Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Stoffbewertung, Gentechnik, Forderkennzeichen (UFOPLAN) 299 65 402.
- Brubaker, W.W., Hites, R.A. (1997) Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: gas-phase hydroxyl radical reactions and related atmospheric removal. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 6, 1805-1810.
- Brubaker, W.W., Hites, R.A. (1998) OH reaction kinetics of gas-phase  $\alpha$  - and  $\gamma$  - Hexachlorocyclohexane and hexachlorobenzene, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 6, 766-769.
- Daescu, D., Sandu, A., Carmichael, G. R. (2003) Direct and adjoint sensitivity analysis of chemical kinetic systems with KPP: II – validation and numerical experiments. *Atmospheric Environment*, **37**, 5097–5114.
- Damian, V. , Sandu, A., Damian, M., Potra, F., Carmichael, G. R. (2002). The kinetic preprocessor KPP – a software environment for solving chemical kinetics. *Computers and Chemical Engineering*, **26**, 1567–1579.
- EMEP (2003). Transboundary acidification, eutrophication and ground level ozone in Europe. EMEP Status Report 2003. Norwegian Meteorological Institute, Oslo.
- Gusev, A., Mantseva, E., Shatalov, V., Strukov, B. (2005). Regional Multicompartment Model MSCE-POP. EMEP/MSCE-E Technical Report 5/2005.
- Junge C.E., 1977 Basic considerations about trace constituent in the atmosphere is related to the fate of global pollutant. In: Fate of pollutants in the air and water environment. Part I, I.H. Suffet (ed.) *Advanced in Environ. Sci. Technol.*, 8, Wiley-Interscience, New York.
- Lin, C., Pongprueksaa, P., Lindberg, S.E., Pehkonen, S.O., Byun, D., Jang, C. (2006) Scientific uncertainties in atmospheric mercury models I: Model science evaluation. *Atmospheric Environment*, **40**, 2911–2928.
- Meylan, W.M., Howard, P.H. (1993) Computer estimation of the atmospheric gas-phase reaction rate of organic compounds with hydroxyl radicals and ozone. *Chemosphere*, **26**, 2293-99.
- Pankow J.F., 1987. Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, **21**, pp.2275-2283.
- Radhakrishnan, K. and Hindmarsh (1993) A. *Description and use of LSODE, the Livermore solver for differential equations*, NASA reference publication 1327.
- Sandu, A., Verwer, J.G., Blom, J.G., Spee, E.J., Carmichael, G.R. (1997) Benchmarking stiff ODE solvers for atmospheric chemistry problems II: Rosenbrock solvers. *Atmos. Environ.*, **31**, 3459-3472, 1997
- Sandu, A., Daescu, D., Carmichael, G. R. (2003) Direct and adjoint sensitivity analysis of chemical kinetic systems with KPP: I – Theory and software tools. *Atmospheric Environment*, **37**, 5083–5096.
- Sandu, A., Sander, R. Simulating Chemical Kinetic Systems in Fortran90 and Matlab with the Kinetic PreProcessor KPP-2.1. (2006) *Atmospheric Chemistry and Physics*, **6**, 187–195, SRef-ID: 1680-7324/acp/2006-6-187.

- Seigneur, C., H. Abeck, G. Chia, M. Reinhard, N.S. Bloom, E. Prestbo and P. Saxena. 1998. Mercury adsorption to elemental carbon (soot) particles and atmospheric particulate matter, *Atmos. Environ.*, 32, 2649-2657.
- Seinfeld J.H. and Pandis S. N. (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley&Sons, Inc.
- Xie, Z.Q., Sander R., Poschl, U., Slemr, F. (2008) Simulation of atmospheric mercury depletion events (AMDEs) during polar springtime using the MECCA box model. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 7165-7180,
- Yarwood, G., Lau, S., Jia, Y., Karamchandani, P., Vijayaraghavan K. (2003) Modeling Atmospheric Mercury Chemistry and Deposition with CAMx for a 2002 Annual Simulation. Final Report., ENVIRON, 2003