

## **Inquinamento atmosferico ed affezioni respiratorie croniche nella zona altoforni di uno stabilimento siderurgico<sup>(\*)</sup>**

D. ZANNINI, T. VALENTE, R. ROTUNNO e R. GIUSTO

*Istituto di Medicina del Lavoro, Università di Genova*

Scopo della presente ricerca è stato lo studio epidemiologico delle affezioni respiratorie croniche nei lavoratori della zona altoforni di un'industria siderurgica, unitamente ad uno studio particolareggiato sull'inquinamento ambientale nei posti di lavoro, in modo da arrivare a conoscere, con la migliore approssimazione possibile, l'entità del rischio connesso con questa attività lavorativa.

La zona altoforni è stata prescelta non soltanto perché la mano d'opera era più stabile, ma anche perché le condizioni tecnologiche ed ambientali non sono sostanzialmente mutate nel giro di 20 anni, cioè dall'inizio del funzionamento dello stabilimento (1952) fino al momento della presente ricerca. Poiché inoltre non si prevedevano sostanziali modifiche tecnologiche o logistiche, lo studio di questo reparto si dimostrava interessante al fine di segnalare, assieme alle caratteristiche del rischio ambientale, anche un certo numero di notizie utili a migliorare le condizioni di lavoro.

### *Tecnologia*

Il lavoro del reparto altoforno consiste nella produzione e colatura della ghisa a ciclo continuo.

Le mansioni delle maestranze del reparto sono le seguenti: capiforno, colatori, aiuto-colatori, addetti al raffreddamento, gruisti, addetti al rifacimento dei canali di colata; addetti al caricamento dell'altoforno, 1° e 2° gasista, addetti alla manutenzione (meccanici, elettricisti, tubisti); addetti ai servizi vari (manovratore macchine a colare, addetti alla preparazione terre, addetti ai nastri trasportatori, conduttori di pala meccanica).

---

(\*) La ricerca è stata effettuata con l'aiuto finanziario dell'Alta Autorità della CECA.

### *Rilievi ambientali*

#### *Metodiche di prelievo ed analisi.*

I rilievi ambientali sono stati effettuati mediante campionatori personali (modello T 13050) e campionatore gravimetrico ambientale (modello T13A) nonché mediante SO<sub>2</sub> *mini-sampler* Casella.

I campionatori personali sono stati affidati per 8 ore ad operai con mansioni differenti in più giornate lavorative, utilizzando alternativamente un porta-filtro per il prelievo delle polveri totali ed uno a ciclone per le polveri respirabili, ovvero un gorgogliatore per SO<sub>2</sub>. Lo svolgersi dell'attività e delle operazioni di ciascun operatore munito di campionatore è stato seguito in continuazione da un tecnico dei prelievi. Dopo l'analisi gravimetrica delle polveri raccolte su filtri a micropori, questi sono stati sottoposti ad analisi spettrofotometrica per assorbimento atomico mediante spettrofotometro Varian Techtron mod. 1100. Gli elementi come cromo, manganese, arsenico, presenti in quantità inferiore all'1 % sono stati analizzati quantitativamente utilizzando il bruciatore senza fiamma (Carbon Rod mod. 63).

Da ciascun filtro si è ricavato per fustellatura una serie di dischi di 2 mm di diametro, che sono stati introdotti separatamente nella cella di grafite del bruciatore e analizzati. Il ferro è stato analizzato con un bruciatore a fiamma aria-acetilene. La silice libera cristallina è stata ricercata su dischi di 2 mm di diametro con tecnica microscopica in campo oscuro e contrasto di fase, dopo aver sciolto il filtro nel solvente adatto. Un conteggio molto accurato delle diverse classi granulometriche, consente di risalire con soddisfacente approssimazione ( $\pm 15\%$ ) alla massa proporzionale del quarzo tra le particelle solide contenute nei filtri. I campioni sono stati analizzati per via spettrofotometrica (metodo alla pararosanilina) o direttamente per lettura nell'SO<sub>2</sub> *mini-sampler*.

#### *Risultati dei prelievi ed osservazioni*

Sono state effettuate nel reparto « Altoforni » campionamenti personali di polverosità per 191 giornate lavorative di 8 ore, campionamenti ambientali di polverosità per 31 giornate lavorative, nelle diverse stagioni dell'anno. I risultati medi dei suddetti rilievi sono riportati nella Tab. 1 suddivisi a seconda della mansione dell'operatore e nella Tab. 2 suddivisi per altoforno. Dai dati si può rilevare che gli operai aventi mansione di colatore, addetti al rifacimento rigole, manutenzione e servizi vari, sono esposti a concentrazioni medie di polveri totali lievemente superiori ai valori massimi accettabili (secondo i valori della ACGIH del 1973) mentre questi vengono lievemente superati per le polveri respirabili solo per gli addetti ai servizi

TABELLA I

## Risultati medi dei prelievi di polveri e fumi suddivisi per mansione

MANSIONE	N. prelievi	mg/mc di particelle		Analisi %					SO <sub>2</sub> (mg/mc)
		totali	respirabili	Fe	Cr	Mn	As	SO <sub>3</sub>	
Capoforno . . . . .	3	—	0,66	32,48	0,02	1,16	0,13	1,8	n.d.
Colatore . . . . .	26	7,81	2,04	20,79	0,02	0,09	0,03	2,0	1,35
Aiuto colatore . . . . .	30	6,86	1,59	22,06	0,03	0,19	0,03	1,0	1,10
Addetto raffreddamento . . . . .	15	2,67	1,15	15,42	0,01	0,08	0,04	2,5	0,76
Gruiista . . . . .	17	4,19	1,20	20,18	0,03	0,24	0,03	2,0	0,78
Addetto rifacimento . . . . .	13	5,75	0,79	14,06	0,02	0,07	0,05	2,4	0,93
Addetto caricamento . . . . .	22	2,28	0,78	16,17	0,04	0,07	0,02	1,2	0,42
1° Gasista . . . . .	10	1,23	0,46	14,49	0,17	0,13	0,02	4,3	n.d.
2° Gasista . . . . .	14	1,42	1,12	13,47	0,06	0,10	0,02	2,8	0,32
Manutenzione . . . . .	20	4,80	1,02	11,97	0,02	0,05	0,03	4,2	0,10
Servizi vari . . . . .	21	5,79	1,33	14,11	0,05	0,09	0,08	5,7	1,22

vari. Gli operai dei « servizi vari », addetti alla preparazione terre, manipolano durante il lavoro terre refrattarie a bassa granulometria ( $\phi = 0 \div 1,5$  mm) per questo motivo le analisi dei filtri hanno dato quale risultato una concentrazione di silice libera cristallina più elevata (5,7 %) che per le altre mansioni.

TABELLA 2

**Risultati medi dei prelievi di polveri e fumi suddivisi per altoforno**

ALTOFORNO	N. prelievi	mg/mc di particelle		Analisi %				
		Totale	Respirabili	Fe	Cr	Mn	As	SiO <sub>2</sub>
AFO 2 (*) . . . . .	36	4,96	1,39	27,06	0,01	0,10	0,01	1,2
AFO 2 (**) . . . . .	11	—	1,43	8,56	0,03	0,32	0,02	1,2
AFO 3 (*) . . . . .	32	6,19	1,73	18,06	0,02	0,19	0,04	1,9
AFO 3 (**) . . . . .	8	—	2,46	4,66	0,02	0,11	0,04	1,8
AFO 4 (*) . . . . .	36	6,13	1,62	11,84	0,03	0,03	0,06	3,0
AFO 4 (**) . . . . .	8	—	1,24	6,03	0,01	0,40	0,04	2,4
Off. manutenzione AFO (**) .	4	—	1,42	2,03	0,12	0,27	0,13	1,6

(\*) Prelievi eseguiti in singoli operatori.

(\*\*) Prelievi ambientali.

Esaminando i rilievi suddivisi per altoforno (Tab. 2), si può osservare che l'altoforno 3 risulta il più inquinato. Ciò è giustificabile sia per la posizione che devono assumere gli operai sui campi di colata rispetto alle rigole, sia per la posizione del forno stesso, che, trovandosi in mezzo agli altri due risente dell'inquinamento proveniente dagli stessi a seconda della direzione del vento. Dalla Tab. 3 si può rilevare come il forno 4 sia il più inquinato con

TABELLA 3

**Concentrazioni medie di polvere (totale e respirabile) nei tre altoforni a seconda della direzione del vento**

VENTO	A F O					
	AFO 2		AFO 3		AFO 4	
	Totale	Respirabili	Totale	Respirabili	Totale	Respirabili
Nord . . . . .	4,60	1,28	5,49	1,62	9,12	2,58
Sud . . . . .	7,29	0,92	6,21	2,27	5,01	1,26

venti provenienti dai quadranti settentrionali ed il 2 con venti provenienti dai quadranti meridionali. Poiché i tre altoforni sono posti lungo la direzione da Nord-Est a Sud-Ovest nell'ordine AFO 2-AFO 3-AFO 4, l'alto forno 3 riceve anche il fumo da uno degli altri due a seconda della direzione del vento.

Sul forno 4 si riscontrano concentrazioni di silice libera cristallina lievemente superiore che sugli altri. Ciò è dovuto al fatto che questo si trova molto vicino alla zona di preparazione terre ed al reparto « Agglomerazione minerali » dove il quarzo è presente nei minerali trattati.

La presenza di anidride solforosa non è mediamente elevata; si registrano però punte istantanee fino a 60 mg/mc. Questo accade sui campi di colata in giornate di bassa pressione con vento debole proveniente da Sud o Sud-Est, data la posizione della vasca di granulazione della loppa rispetto ai campi di colata.

Dal punto di vista dell'esposizione al calore si sono riscontrati durante il lavoro incrementi della temperatura al bulbo asciutto sul campo di colata rispetto a quello esterno al reparto, variabili da 1 a 4 °C. La temperatura al globotermometro in punti diversi sui campi di colata è risultata da 9 a 32 °C superiore a quella riscontrata all'esterno.

### *Indagini clinico-epidemiologiche*

#### *Metodica.*

Per lo studio epidemiologico abbiamo scelto di esaminare la coorte dei lavoratori in forza al reparto altoforno (AFO) di uno stabilimento siderurgico alla data del 31 dicembre 1962. Come gruppo di controllo abbiamo scelto la coorte degli addetti all'officina di manutenzione dello stabilimento (OFF) presenti alla stessa data del 31 dicembre 1962.

Nella Tab. 4 sono riportati i dati sulla composizione delle due coorti e sulle successive depurazioni o restrizioni.

Il numero dei soggetti non esaminati (punto 8 della Tab. 4) è quasi esattamente della stessa proporzione nelle due coorti (24 % e 23 % rispettivamente). In particolare non esiste una differenza significativa tra le due coorti circa il numero dei deceduti ( $P < 0,05$ ) ed il numero dei soggetti non reperibili per mancanza di notizie o di indirizzo ( $P < 0,05$ ). Di questi ultimi abbiamo trovato i dati anagrafici di 37 del gruppo AFO (media dell'età = 61 anni; intervallo di variazione da 35 a 70 anni) e di 29 del gruppo OFF (media dell'età = 60 anni, intervallo di variazione da 28 a 71 anni).

Abbiamo infine ricercato le cause di morte dei soggetti deceduti, presso gli uffici comunali (quando si è potuto rintracciare il luogo e la data della mor-

te). Tale dato è stato reperito in 10 casi su 14 del gruppo AFO e in 4 su 12 del gruppo OFF. Pertanto non è stato possibile un confronto delle cause di morte tra i due gruppi.

TABELLA 4

**Composizione iniziale e successive depurazioni delle coorti**

	ALTOFORNO (gruppo campione)	OFFICINA (gruppo di controllo)
1. - <i>Coorte iniziale</i> (persone in forza al 31 dicembre 1962) . . . . .	262	258
2. - Non considerati perché avevano espletato precedentemente altro tipo di lavoro rischioso . . . . .	48	79
3. - <i>Coorte depurata</i> (1-2) . . . . .	214	176
4. - Mancanza di notizie . . . . .	19	20
5. - Trasferiti fuori regione o all'estero . . . . .	17	9
6. - Ricoverati in sanatorio senza notizie precise . . . . .	2	—
7. - Deceduti . . . . .	14	12
8. - <b>TOTALE non esaminati</b> . . . . .	52	41
9. - <b>TOTALE esaminati (3-8)</b> . . . . .	162	135

I soggetti selezionati sono stati sottoposti ai seguenti esami:

- 1) compilazione del questionario CECA per lo studio della bronchite cronica e dell'enfisema polmonare (1967);
- 2) visita medica generale;
- 3) radiografia del torace 35 × 35;
- 4) spirometria con determinazione della capacità vitale (CV) e del volume espiratorio massimo al secondo (VEMS) mediante spirometro Vitalograph;
- 5) elettrocardiogramma.

*Risultati*

I dati salienti, ricavati dai questionari compilati sulla base dell'interrogatorio e degli esami effettuati, sono riassunti nelle Tab. 5-9.

I due gruppi sono pressoché comparabili per quanto riguarda l'età e la durata del lavoro specifico (Tab. 5).

TABELLA 5

**Caratteristiche dei soggetti suddivisi per gruppo campione (Altoforno) e gruppo di controllo (Officina)**

	Altoforno	Officina
N. soggetti . . . . .	162	135
Media anni di età . . . . .	47	48
Intervallo di variazione . . . . .	33/72	29/69
Media anni di lavoro . . . . .	14	14
Intervallo di variazione . . . . .	3/40	6/46

Per quanto riguarda l'abitudine al fumo, nel gruppo AFO sono più numerosi gli ex fumatori, nel gruppo OFF sono più numerosi i fumatori medi.

I sintomi soggettivi di bronchite (tosse ed espettorato abituali, dispnea di vario grado, influenza dei fattori atmosferici) sono tutti significativamente più frequenti nel gruppo AFO rispetto al gruppo OFF (Tab. 6).

TABELLA 6

**Frequenza percentuale dei sintomi soggettivi**

	AFO	OFF	X <sup>2</sup>	P
N. TOTALE DEI SOGGETTI . . . . .	162	135		
Tosse e/o escreato abituale . . . . .	43,3 %	22,2 %	17,63	< 0,01
Dispnea da sforzo lieve . . . . .	59,3 %	32,6 %	19,90	< 0,01
Dispnea da sforzo marcata . . . . .	11,1 %	0,7 %	11,54	< 0,01
Influenza fattori atmosferici . . . . .	27,2 %	7,4 %	18,00	< 0,01

Dei sintomi obbiettivi solo i rumori respiratori (inspirazione aspra e/o espirazione prolungata) sono significativamente più frequenti nel gruppo AFO (Tab. 7).

TABELLA 7

**Frequenza percentuale dei vari sintomi obbiettivi**

	AFO	OFF	N°	P
N. TOTALE DEI SOGGETTI . . . . .	162	135		
Rumori respiratori . . . . .	69,1 %	35,6 %	32,08	< 0,01
Rumori respiratori aggiunti . . . . .	22,2 %	15,6 %	1,70	n.s.

Le alterazioni elettrocardiografiche non hanno mostrato differenze significative, neppure per quanto riguarda modificazioni riconducibili ad affezioni respiratorie (P di tipo polmonare)

Il quadro radiografico del torace è stato suddiviso in 4 classi (Tab. 8). Le immagini erano sempre localizzate bilateralmente prevalentemente ai campi medi e basali e a scarsa densità. In quasi tutti i casi di immagini puntiformi, micronodulari o nodulari la trama polmonare era accentuata. Significativamente più frequenti nel gruppo AFO sono soltanto le immagini puntiformi e micronodulari ed il totale delle alterazioni radiologiche.

TABELLA 8

**Composizione percentuale nei vari quadri radiografici**

	AFO	OFF	X <sup>2</sup>	P
N. TOTALE DEI SOGGETTI . . . . .	162	135		
Quadro Rx negativo . . . . .	39,5 %	65,9 %	19,53	< 0,01
Trama polmonare accentuata . . . . .	35,2 %	30,4 %	0,57	n.s.
Immagini puntiformi . . . . .	21,0 %	2,2 %	24,63	< 0,01
Immagini micronodulari . . . . .	3,7 %	1,5 %		
Immagini nodulari . . . . .	0,6 %	0,0 %		
TOTALI . . . . .	100,0 %	100,0 %		

Dalle prove spirografiche abbiamo ottenuto la capacità vitale (CV) ed il volume espiratorio massimo al secondo (VEMS), nonché l'indice di Tiffenau. Il VEMS ci è parsa la misura più attendibile per un esame comparativo tra i due gruppi.

La media dei valori percentuali dei VEMS nel gruppo AFO è risultato  $82,68 \pm 16,00$  e quella del gruppo OFF  $89,75 \pm 11,87$  con un *t* di Student = 4,294 e  $P < 0,001$ . Abbiamo infine valutato nei singoli casi il quadro clinico della bronchite cronica, in base alla presenza dei sintomi soggettivi ed obbiettivi ed alle alterazione radiologiche e funzionali, e secondo la seguente classificazione che comprende anche i casi di bronchite cronica associata a segni radiologici di pneumoconiosi:

— bronchite cronica sospetta (segnalazione di tosse e/o escreato abituale);

— bronchite cronica di 1° grado (tosse ed escreato abituale, rumori respiratori, dispnea da sforzo, con o senza alterazioni funzionali: VEMS ridotto non oltre il 30 %);

— bronchite cronica di 2° grado (tutti i sintomi del 1° grado, VEMS ridotto oltre il 30 %, dispnea da sforzo accentuata, nessun segno di scompenso cardiorespiratorio).

Per quanto riguarda la bronchite cronica sospetta, i due gruppi AFO e OFF non si differenziano significativamente e neppure per la bronchite cronica di 1° grado (Tab. 9). Soltanto l'insieme delle bronchiti croniche di 1° e 2° grado raggiunge il limite della significatività ( $0,02 > P > 0,01$ ) risultando più frequenti nel gruppo AFO.

Il totale dei quadri di bronchite cronica è lievemente più numeroso nel gruppo AFO con una significatività statistica appena sufficiente ( $0,05 > P > 0,02$ ).

TABELLA 9

## Composizione percentuale nei vari quadri di bronchite cronica

	AFO	OFF	$\chi^2$	P
N. TOTALE DEI SOGGETTI . . . . .	162	135		
Assenza di bronchite cronica . . . . .	65,4 %	77,8 %	4,87	< 0,05
Bronchite cronica sospetta . . . . .	14,2 %	12,6 %	0,05	n.s.
Bronchite cronica di 1° grado . . . . .	14,8 %	8,1 %	5,69	< 0,02
Bronchite cronica di 2° grado . . . . .	5,6 %	1,5 %		
TOTALI . . . . .	100,0 %	100,0 %		

Risultando comunque più numerosi i casi di alterazioni radiologiche e di bronchite nel gruppo AFO, abbiamo elaborato i dati di queste variabili per verificare se vi sia una effettiva tendenza (trend) all'incremento con l'aumentare della durata dell'attività lavorativa specifica, dell'età e del fumo di sigarette.

È stato utilizzato il metodo proposto da Armitage, i cui risultati non sono riportati in dettaglio per mancanza di spazio. In sostanza, alla luce del test di Armitage, la frequenza delle alterazioni bronchiali e radiologiche sembra legata al fumo di sigarette nel gruppo di controllo e più legata all'attività lavorativa nel gruppo campione, rimanendo in quest'ultimo l'effetto del fumo mascherato dall'esposizione professionale.

### *Considerazioni e conclusioni*

Dai dati ambientali si può desumere che esista un certo rischio di pneumoconiosi da polveri di carbone o di ferro e un rischio molto scarso di silicosi, salvo che per gli addetti direttamente alla preparazione terre, esposti a concentrazioni più elevate di quarzo, ma che peraltro ruotano nelle varie mansioni dei servizi vari altoforno. La presenza di polveri di varia natura può considerarsi in generale un potenziale rischio di irritazioni bronchiali, mentre è nota una più specifica azione dell' $\text{SO}_2$ .

Nel nostro caso, per quanto le concentrazioni medie di  $\text{SO}_2$  siano ampiamente al di sotto del valore MAC, si può ritenere che l'azione dell' $\text{SO}_2$  sia almeno in parte accumulabile con quella delle polveri, o si espliciti saltuariamente in modo più intenso, per concentrazioni di punta superiori al valore MAC. Inoltre non si deve trascurare l'azione delle condizioni microclimatiche, caratterizzate da repentini sbalzi di temperatura e dall'esposizione al vento e alle correnti d'aria, capaci di condizionare l'insorgenza di forme acute infiammatorie delle prime vie aeree. Si può quindi a priori ammettere anche l'esistenza di un certo rischio di disturbi bronchiali.

L'indagine clinico-epidemiologica, basata sul confronto tra la coorte degli operai addetti all'altoforno e quella degli operai addetti all'officina di manutenzione dello stesso stabilimento, ha consentito di mettere in evidenza una maggior frequenza di bronchiti croniche e di alterazioni radiologiche nel gruppo dell'altoforno.

Le bronchiti croniche di 1° e 2° grado risultano più frequenti nel gruppo AFO solo dopo oltre 15 anni di lavoro e sembrano più in rapporto con l'attività lavorativa che con l'abitudine al fumo, la cui importanza, anche se ovvia, viene evidentemente mascherata dal rischio lavorativo.

Le alterazioni radiologiche si distinguono in due tipi: le accentuazioni della trama polmonare e la presenza di immagini. Le prime alterazioni non

sono significativamente più frequenti nel gruppo AFO e si può quindi ammettere che solo una piccola parte di essa sia in rapporto all'inalazione di polveri e fumi. Le seconde sono rappresentate prevalentemente da immagini puntiformi, a scarsa densità e opacità, localizzate ai piani medi e inferiori, con un certo impegno ilare. Questi quadri radiologici sono abbastanza bene attribuibili a forme di siderosi o antracosiderosi, senza una sicura componente silicotica e si possono comunque considerare come « pneumoconiosi da polveri miste di fonderia ».

Queste forme di pneumoconiosi del gruppo AFO sembrano aumentare progressivamente di frequenza solo fino ai 15 anni di esposizione, mentre successivamente il numero dei soggetti colpiti non sembra subire sensibili variazioni. Ciò potrebbe significare che solo i soggetti più recettivi vadano incontro a forme di pneumoconiosi entro i 15 anni, o che queste forme siano scarsamente evolutive o che la maggior parte dei soggetti non sia stata esposta a condizioni realmente rischiose.

Circa l'importanza del tipo di lavoro possiamo citare che la categoria più colpita è quella dei servizi vari (che comprende gli addetti alle pulizie ed alla preparazione terre) con il 24 % circa di quadri di sospetta pneumoconiosi, cui seguono nell'ordine gli addetti al campo di colata (21 %), alla manutenzione (14 %), i gasisti (11 %) e coloro che hanno espletato lavori diversi (12 %). Dall'insieme dei dati ricavati dalla presente indagine, unitamente alle annotazioni effettuate dai tecnici che hanno svolto le indagini ambientali, emergono infine le reali fonti e cause di rischio che riteniamo utile elencare qui di seguito, in ordine di importanza:

— fumi e polveri si producono durante le operazioni della colata, investono facilmente gli operai, specie se questi si trovano in posizione sfavorevole (sottovento o sopra la fonte stessa);

— fumi di catrame si producono durante la pulizia della macchina a tappare;

— vapori di  $SO_2$  investono gli addetti alla granulazione della loppa e il campo stesso di colata, specie in sfavore di vento, in concentrazioni non di rado sensibilmente più elevate dei valori massimi accettabili, sia pure per brevi momenti (inferiori a 15 min);

— la preparazione delle terre per le rigole solleva polvere contenente quarzo, che non soltanto può interessare gli operai addetti alla suddetta operazione, ma può inquinare le zone dei forni più vicini;

— il trasporto di polveri per effetto del vento dalla zona della agglomerazione contribuisce ad aumentare il tasso di silice nella zona altoforni, sia pure in misura molto modesta;

— infine e certamente non ultime, in ordine di rischio, vengono le operazioni di pulizia e di manutenzione degli impianti, troppo spesso trascurate nei piani di prevenzione.

Riteniamo che alcune di queste cause di rischio possano essere abbastanza facilmente eliminate e che altre fonti di inquinamento, sebbene più difficilmente eliminabili tecnicamente, meritino tuttavia ogni sforzo in senso preventivo.

**Riassunto.** — Al fine di valutare il rischio di affezioni respiratorie croniche tra i lavoratori addetti agli altoforni di un'industria siderurgica, sono state effettuate un'indagine sull'inquinamento ambientale ed un'indagine clinico-epidemiologica su una coorte di questi lavoratori. Le indagini ambientali eseguite prevalentemente mediante campionatori personali per complessive 222 giornate lavorative hanno evidenziato un eccesso di particelle totali lievemente eccedenti i valori MAC per gli operai colatori, addetti al rifacimento rigole, addetti alla manutenzione e servizi vari, ed un lieve eccesso di particelle respirabili solo negli addetti ai servizi vari. La concentrazione dell' $\text{SO}_2$  è in media largamente contenuta entro i limiti, seppure in determinate fasi del lavoro e per pochi minuti può essere eccessiva. L'indagine epidemiologica, condotta con il paragone di una coorte di controllo, ha evidenziato una discreta prevalenza di quadri radiologici di « pneumoconiosi da polveri miste di fonderia » e di « bronchiti croniche » tra i lavoratori dell'altoforno. Questi quadri clinici sembrano fermarsi in massima parte ai gradi iniziali.

**Summary** (*Atmospheric pollution and chronic respiratory diseases in blast furnaces area*). — An epidemiologic research together with a study on the environmental pollution were carried out in order to evaluate the risk of chronic respiratory diseases of blast furnaces workers. The environment study was performed mainly using personal samplers given to workers with different jobs. Observations on 222 work shifts have shown that the total dust concentration to which cast workmen, maintenance men and blast furnace service men were exposed, marginally exceed the TLV values. Furthermore the level of respirable dusts for blast furnace service men was found slightly excessive. The average  $\text{SO}_2$  concentration was largely below the TLV values. However this gas could be found in excess for very short periods during the work. The epidemiologic study, conducted on a cohort of blast furnace area workers against a control group cohort, indicated a moderate prevalence of pneumoconiosis and chronic bronchitis amongst blast furnaces workers. The clinic and radiological pictures do not seem to go beyond the initial stages.

# **Studio dei rischi inerenti alle fasi lavorative in uno stabilimento addetto alla lavorazione del cemento-amianto**

**E. F. ANGRISANO, A. IERVOGLINI e A. RUBINO**

*Istituto di Medicina del Lavoro, II Facoltà di Medicina e Chirurgia,  
Università degli Studi, Napoli*

Nel campo delle malattie del lavoro uno dei problemi più importanti è rappresentato dalle pneumoconiosi, a causa dell'elevato numero di lavoratori esposti al rischio delle polveri e per la notevole percentuale dei colpiti. Pertanto abbiamo creduto opportuno condurre un'indagine presso un'industria addetta alla lavorazione del cemento-amianto, occupandoci dei rischi inerenti ai posti di lavoro ove maggiore è l'esposizione alle polveri in oggetto e considerando con uguale interesse le condizioni igienico-ambientali e lo stato di salute degli operai [1,2].

Lo stabilimento sorge nella provincia di Napoli, è composto da padiglioni di enorme cubatura con identiche caratteristiche costruttive. Trattasi di capannoni formati da pilastri in cemento-armato con volta di lamiera ondulata sorretta da tralicci metallici. Le pareti perimetrali sono ben intonacate, l'illuminazione naturale è ben garantita da ampi finestroni e lucernari situati nella parte alta della costruzione. Il ricambio dell'aria è efficiente come pure la difesa contro gli agenti fisici. Raccoglie 533 operai, di cui 321 addetti alle specifiche mansioni lavorative delle sostanze soprannominate ed impiegati nei rispettivi reparti come risulta dalla Tab. 1.

È dotato inoltre di servizi igienici con relative docce, di custodie personali per le tute di lavoro, di una mensa aziendale situata a sud dello stabilimento e separata da questo da un ampio cortile [3,4].

## *Tecnologia*

Nello stabilimento vengono prodotti manufatti in cemento, in particolare tubi, lastre, serbatoi, pezzi speciali, ecc. Le materie prime, composte da cemento ed amianto, pervengono allo stabilimento periodicamente. L'amianto arriva in sacchi di juta o di plastica a mezzo di vagoni ferroviari o di autocarri, mentre il cemento arriva sciolto in autosili che ne consentono l'immagazzinamento in appositi serbatoi.

Prima dell'impasto tra cemento ed amianto quest'ultimo viene trattato in apposite molazze, ove i pezzi inumiditi vengono ridotti in fibre e in sottili fiocchi. La unione con il cemento, in una proporzione che varia dal 10 al 12 % in peso, avviene nelle vasche olandesi, ove alla pasta di cemento-amianto viene aggiunta una certa quantità di cellulosa.

TABELLA I

## Ripartizione operai per posti di lavoro

REPARTI	N. Operai
Macchine tubi ml 3 . . . . .	60
Macchine tubi ml 4 . . . . .	15
Macchine tubi ml 5 . . . . .	17
Torni tubi e giunti . . . . .	71
Molazze amianto . . . . .	3
Macchine lastre . . . . .	59
Canne quadre . . . . .	40
Pezzi speciali a mano . . . . .	36
Supercompressi . . . . .	4
Pulitura pezzi speciali . . . . .	16
TOTALE . . . . .	321

Dalle olandesi, aspirata da apposite pompe, la pasta perviene in grossi tini, da dove, a mezzo di trasportatori a noria, passa alle macchine per tubi o per lastre.

In queste macchine la pasta aderisce in uno strato di spessore uniforme su una tela senza fine che la libera dall'acqua e la riduce in un nastro umido, che viene fatto passare attraverso alcune coppie di cilindri pressatori ed essiccatori. Il foglio di cemento-amianto prodotto si avvolge su cilindri metallici per la formazione dei tubi o delle lastre. Mentre i tubi vengono essiccati in appositi forni ed immessi nelle vasche di stagionatura, le lastre possono essere lavorate nel reparto per la formazione di pezzi speciali.

*Rischi di malattia professionale*

In riferimento a quanto esposto finora il rischio della malattia professionale preminente nelle varie fasi lavorative è quello di inalazioni di par-

ticelle di polveri le cui caratteristiche fisiche, chimiche e fisico-chimiche, unite a numerosi co-fattori di natura ambientale (microclima ed inquinamenti di vario genere), costituiscono fattori etiopatogenetici di primaria importanza per l'instaurarsi di una pneumoconiosi [5-7].

Nel corso della nostra ricerca abbiamo preso in esame le quantità di particelle delle seguenti polveri:

- a) polveri di amianto;
- b) polveri di cemento;
- c) polveri di cemento misto ad amianto.

Si tratta di rischio di malattie da polveri biologicamente attive (asbesto) e di polveri di dubbia attività biologica (cemento) [8].

La polvere di solo amianto, come quella di solo cemento, è presente fino all'impasto nelle olandesi. Polveri si trovano dopo la fase umida della lavorazione, allorché siano necessari particolari trattamenti (tornitura, segature) del materiale già essiccato.

La difesa contro le polveri è affidata ad un sistema di captazione localizzato sui vari punti di formazione della stessa, confluyente attraverso tubazioni ed aspiratori centrali di notevole potenza. La determinazione delle polveri presenti nei vari posti di lavoro è stata effettuata con conimetro Sartorius, munito di disco raccogliitore, intercambiabile, a membrana diafanizzata.

Per la discriminazione delle polveri di cemento dalle fibre di amianto è stata usata la metodica della birifrangenza al microscopio a contrasto di fase, tenendo presente che l'indice di rifrazione per il cemento è di 1,70, mentre per l'asbesto è di 1,49-1,57 [9].

Per le fibre di amianto si è eseguita la metodica della membrana a micropori e le fibre sono state osservate sempre al microscopio a contrasto di fase.

I prelievi sono stati effettuati ad altezza di uomo in corrispondenza dei punti effettivamente occupati dagli operai nel corso della lavorazione ed a distanza progressiva. Il dato segnato per ciascuna determinazione si riferisce alla media di almeno tre prelievi effettuati nello stesso punto.

Abbiamo avuto particolare cura nel segnalare i dati riferentisi alle fasi di attività delle macchine ed a quelle di pausa.

Tali operazioni sono state eseguite in un periodo in cui la fabbrica stava per apportare varie modifiche ai posti di lavoro ed alla tecnologia.

#### *Prelievi nelle varie fasi lavorative*

I prelievi effettuati sono riportati nelle Tab. 2 e 3.

TABELLA 2

## Quantità di p/cc nelle varie fasi lavorative

R E P A R T O T U B I					
Fasi lavorative	Tipo di polvere	p/cc al posto di lavoro	p/cc a distanza dal posto di lavoro	p/cc al posto di lavoro nelle pause	
A) Caricamento del miscelatore . . . . .	Amianto	170-140 120-110	—	60-50	
B) Olandese I . . . . .	Cemento	800-750	380-360 (a 2 m) 350-180 (a 6 m)	160-120	
C) Olandese II . . . . .	Cemento	700-600	400-396 (a 6 m)	92-76	
D) Olandese III . . . . .	Cemento	680-582	392-276 (a 8 m)	227-196	
E) Raspatura serbatoi . . . . .	Cemento-amianto	202-196	102-90 (a 3 m) 80-26 (a 7 m)	—	
F) Impastatrice bicchieri . . . . .	Cemento	812-780	552-456 (a 3 m) 280-276 (a 10 m)	286-106	
G) Segna Tubi (4 m) . . . . .	Cemento-amianto	500-410	130-100 (a 10 m)	146-87	
H) Segna Tubi (5 m) . . . . .	Cemento-amianto	430-340	200-100 (a 8 m) 68-30 (a 12 m)	166-98	
I) Tornio tubi . . . . .	Cemento-amianto	100-94	—	76-50	
L) Tornio giunti . . . . .	Cemento-amianto	200-175	—	100-88	
M) Tornio giunti piccolo . . . . .	Cemento-amianto	100-92	—	50-32	
N) Spazzolatura tubi . . . . .	Cemento-amianto	100-80	—	—	
O) Raspatura a mano . . . . .	Cemento-amianto	610-475	—	—	

TABELLA 3

## Quantità di p/cc nelle varie fasi lavorative

REPARTO	Fase lavorativa	Tipo di polvere	p/cc al posto di lavoro	p/cc e distanza dal posto di lavoro	p/cc al posto di lavoro nelle pause
a) Macchine a lastre . . . . .	Olandese	Cemento	466-370	—	186-98
b) Canne quadre . . . . .	Pressa tripla Pressa delta	Cemento Cemento	750-610 704-680	— 246-188 (a 10 m)	— —
c) Macchine a tubi (4 m) . . . . .	Sega lastre romane	Cemento-amianto	670-596	—	305-216
d) Pezzi speciali a mano . . . . .	—	Cemento	400-275	—	—
e) Carico e scarico . . . . .	—	Cemento-amianto	170-76	—	—
f) Silos . . . . .	—	Cemento	436-352	—	—

*Esposizione e descrizione dei dati riportati nelle Tab. 2 e 3*

Nella Tab. 2 alla lettera *A* sono riportati i dati relativi alla fase di caricamento. Trattasi esclusivamente di polvere di amianto. Le cifre più basse (110-120 pp/cc) sono state riscontrate usando materiale contenuto in sacchi rivestiti di plastica internamente.

Alla lettera *B* la polvere considerata è formata esclusivamente da particelle di cemento, perché l'amianto viene immesso nelle macchine già completamente umidificato; il caricamento a mano rende più dolce l'impatto delle fibre con l'acqua. La polvere si solleva invece durante lo scarico sotto pressione del cemento, che urta fortemente contro la superficie dell'acqua.

Alla lettera *C* i dati più bassi riportati (92-76 pp/cc) si riferiscono a prelievi effettuati nella fase di pausa lavorativa.

Alla lettera *D* trattasi di particelle di polvere di cemento.

Alla lettera *E* la polvere è composta da particelle di cemento ed amianto.

Alla lettera *F* il dato (812 pp/cc) è stato rilevato sul posto di lavoro nella fase di maggiore polverosità.

Alle lettere *G* ed *H* trattasi di prelievo composto da polvere di cemento ed amianto ed i dati più alti (500-430 pp/cc) si riferiscono rispettivamente al controllo effettuato presso la sega nella fase di attività.

Alla lettera *I* i dati si riferiscono ad una giornata in cui si trattavano materiali estremamente umidi. Tale fattore è riferibile parzialmente anche ai rilievi riguardanti la lettera *H*.

Alle lettere *L* ed *M* vengono considerati prelievi di materiale abbondantemente umido in quanto uscito da poco dalla lavorazione.

Alle lettere *N* ed *O* trattasi di polveri di cemento ed amianto derivanti dai prodotti finiti del ciclo lavorativo.

Nella Tab. 3 alla lettera *a* i dati riportati si riferiscono a polveri prevalentemente di cemento, in quanto l'amianto viene immesso nell'olandese già umidificato. Le cifre più basse (186-98 pp/cc) si riferiscono a prelievi effettuati a distanza di tempo dall'immissione del cemento.

Alla lettera *b* la polvere è costituita da cemento.

Alla lettera *c*, trattandosi di materiale già essiccato, la polvere è costituita da particelle di cemento ed amianto.

Alla lettera *d* la polvere esaminata proviene dalle macchine a pressione del reparto canne quadre ed è prevalentemente composta da particelle di cemento.

Alla lettera *e* i dati più alti si sono riscontrati in coincidenza del passaggio di mezzi meccanici di trasporto.

Alla lettera *f* la polvere presa in esame è costituita essenzialmente da particelle di cemento.

### Morbilità

Le maestranze dello stabilimento vengono sottoposte ad annuale controllo schermografico da parte del Consorzio antitubercolare di Napoli.

Dai dati schermografici dell'ultimo quinquennio da noi presi in considerazione non sono emersi casi di tubercolosi polmonare, né di pneumococcosi in atto.

La modesta incidenza della tbc polmonare negli operai del cemento è stata rilevata da vari AA. tra i quali Vigliani, Parmeggiani, Castellino, Fimiani, Giuliano e Belli [10].

Nel corso di periodici controlli clinici gli operai apparivano in sufficiente stato di salute, né gli stessi lamentavano una sintomatologia respiratoria degna di nota, ad eccezione di tre soggetti i quali rispettivamente presentavano la seguente sintomatologia [11]:

1) M. A.: anni 27, non fumatore, addetto al reparto sega tubi. Lamentava tosse mattutina accompagnata da scarso espettorato di colorito bianco.

E. O.: respiro aspro diffuso con rantoli a piccole bolle in regioni basali.

Rx torace: lieve diffusa accentuazione della trama vascolo-bronchiale.

Spirometria: consumo  $O_2 = 424$  cc/min; VC = 764 cc; CV = 3936 cc; f. r. = 15; VEMS = 3140 cc; VEMS/CV = 79 %; VR = 1835 cc; CPT = 5772 cc; VR/CPT = 31 %.

ECC: nei limiti della norma.

2) A. G.: anni 33, modico fumatore (10 sigarette al dì), addetto al caricamento miscelatore.

Lamentava tosse insistente nelle ore notturne e mattutine accompagnata da espettorato bianco grigiastro.

E. O.: respiro aspro diffuso con rantoli a piccole e medie bolle in regioni basali. Modico rinforzo del II tono sul focolaio della polmonare.

Rx torace: accentuazione della trama bronco-vasale.

Spirometria: consumo  $O_2 = 340$  cc/min; VC = 852 cc; CV = 5006 cc; f. r. = 14; VEMS = 3621 cc; VEMS/CV = 73,2 %; VR = 2726 cc; CPT = 7668 cc; VR/CPT = 35,5 %.

ECC: nei limiti della norma.

3) D. O.: anni 45, fumatore (20 sigarette al dì), addetto alla sega tubi.

Lamentava tosse mattutina con espettorato grigiastro e modesta dispnea da sforzo.

E. O.: rantoli a piccole bolle su tutto l'ambito polmonare con rari sibili in fase inspiratoria.

Rx torace: accentuazione della trama bronchiale.

Spirometria: consumo  $O_2 = 435$  cc/min; VC = 718 cc; CV = 4373 cc; f. r. = 22; VEMS = 3481 cc; VEMS/CV = 79,6 %; VR = 2839 cc; CPT = 7213 cc; VR/CPT = 39,3 %.

ECC: nei limiti della norma.

I pazienti riferivano inoltre che la sintomatologia suddescritta si accentuava nei periodi invernali o quando subivano brusche variazioni di temperatura.

Non vengono riportati altri casi di affezioni di natura professionale (dermatosi da contatto, artropatie, riniti, affezioni dell'apparato digerente) perché non inerenti al tema del presente lavoro [12].

*Discussione dei risultati e suggerimenti preventivi*

Nella valutazione del rischio professionale si sono paragonati i dati delle analisi ambientali effettuate ai valori limite [13].

Secondo le norme emesse a Washington il 2 giugno 1972 pubblicate sul Registro Federale Volume 37, n. 110, p. 11320 del 7 giugno 1972 si è stabilito che le concentrazioni ambientali di fibre di asbesto non debbono superare le cinque fibre, più lunghe di cinque micron, per cc di aria, dal 7 luglio 1972; dal 1° luglio 1976 dette concentrazioni non debbono superare le due fibre, lunghe più di 5 micron, per cc di aria. Per il cemento Portland 1500 pp/cc.

Nel corso della valutazione dei dati ambientali si è tenuto conto della percentuale di silice contenuta nella polvere, che è risultata inferiore all'1,5 %.

Riportandoci a quanto esposto nelle varie fasi della lavorazione del cemento-amianto è opportuno esaminare le condizioni igieniche nei vari posti di lavoro in rapporto al rischio di tecnopatie, in base ai dati ottenuti dalle analisi:

## I) Caricamento dell'amianto nel miscelatore (Tab. 2, lettera A).

Le cifre registrate durante la fase del caricamento superano i limiti massimi preposti, si tratta esclusivamente di polvere di amianto. Le cifre più basse nel corso del caricamento si sono riscontrate usando materiali contenuti in sacchi rivestiti di plastica.

Esprimendo la necessità di ulteriori controlli nel tempo, a causa del notevole rischio legato alla specifica fase lavorativa, al fine di eliminare ogni possibile causa di rischio, su nostro suggerimento, l'azienda ha adottato le seguenti direttive:

1) uso di sacchi rivestiti internamente di plastica, per eliminare la formazione di polvere;

2) al momento dello svuotamento dei sacchi tutti gli sportelli rimangono chiusi, escluso, ovviamente, quello impegnato;

3) controllo periodico dell'impianto di aspirazione;

4) automatizzazione dell'operazione stessa mediante protezione di lamiere metalliche ermeticamente chiuse, apertura del sacco all'interno del cassone ove il contenuto viene aspirato attraverso la griglia e perviene al nastro trasportatore.

## II) Macchine olandesi (Tab. 2, lettere B, C, D).

In questi posti di lavoro, quando lo scarico raggiunge la sua punta massima, si registrano concentrazioni di 800 pp/cc, la polvere è formata esclusi-

vamente da particelle di cemento perché l'amianto viene immesso nelle macchine già umidificato completamente. Cessata l'operazione di scarico la cifra di concentrazione scende sensibilmente.

1) In questo settore come misura preventiva si è cercato di ridurre, compatibilmente con la tecnologia, la pressione a cui esce il getto nella vasca.

2) La potenza aspirante è stata aumentata.

3) È stata allargata la cappa di protezione.

### III) Lavorazione meccanizzata sui pezzi già essiccati.

Si raggruppano in questo paragrafo i posti di lavoro riportati nella Tab. 2 alle lettere *G, H, I, L, M, N*, ove si trattano materiali simili e con tecnologia quasi sempre compatibile. Si tratta comunque di polveri di cemento e polveri di amianto, che, superando, nelle condizioni in cui sono stati effettuati i prelievi, le cifre limite di cui avanti, devono considerarsi non prive di rischio, pur esistendo su tutte le macchine dispositivi di captazione ai quali è dovuto un notevole contenimento della polverosità ambientale.

### IV) Rasatura a mano (Tab. 2, lettere *E* ed *O*).

Trattasi di lavoro dove la polverosità raggiungeva determinate punte e la presenza dell'amianto ne aumentava la pericolosità.

L'azienda, accogliendo il nostro suggerimento, ha fatto sì che al posto di lavoro le operazioni avvengano su banchi grigliati dotati di aspirazione con potenziamento del sistema di captazione.

Per queste operazioni, come per tutte le altre, meccaniche o manovali, un precetto preventivo di massima importanza è di lavorare su pezzi quanto più freschi possibile e di usare le maschere.

### V) Macchine presse (Tab. 3, lettera *b*).

In questo posto di lavoro la polverosità registrata proviene dal cemento e poiché si sono constatate punte massime avvicinandosi ai limiti delle concentrazioni ammesse, al posto di lavoro, al foro di sfiato della pesa cemento, è stato collegato un tubo in plastica che convoglia all'esterno del capannone aria e polvere di cemento.

### VI) Reparto carico e scarico (Tab. 3, lettera *e*).

Le polveri, in questa sede, raggiungono le punte più alte in coincidenza del passaggio di mezzi di trasporto, nonostante siano ampiamente contenute nei limiti ammessi.

Per ovviare a ciò è stato istituito un preciso servizio di pulizia, dotato di mezzi idonei ed efficienti: scopa morbida e macchine mobili aspirapolvere.

### Conclusioni

In considerazione dei suggerimenti prospettati e dei provvedimenti già adottati dall'azienda, allo stato attuale maggiore sicurezza si ricava nelle varie fasi di lavoro, soprattutto se verranno effettuati periodici controlli nel tempo.

**Riassunto.** — Gli AA. nel corso di una indagine in una fabbrica per la lavorazione di tubi e lastre di cemento-amiante, composta da 533 unità lavorative, si sono interessati preminentemente dei rischi lavorativi derivanti dalle polveri, suggerendo i criteri di difesa più opportuni nei vari posti di lavoro.

I rilievi, per quanto effettuati in condizioni disparate, devono essere intesi come certi nella situazione ambientale determinata dalle condizioni atmosferiche, lavorative, di materiali, in cui sono stati effettuati. Maggiore sicurezza si ricaverebbe da ricerche ripetute nel tempo.

Per quanto riguarda l'entità del rischio da polveri e specialmente in rapporto ad una produzione di priorità delle misure preventive, devono considerarsi innanzitutto le polveri di amianto, poi quelle di cemento-amiante ed infine quelle di cemento; naturalmente per polveri dello stesso tipo il rischio maggiore è legato alla lavorazione che ne produce in misura maggiore.

**Summary** (*Risks concerning the working stages in a plant for the manufacture of cement-asbestos.* — During a research into a factory for the manufacture of cement-asbestos pipes and slabs in which 533 workers were employed the AA. have taken an interest, over all, in the working risks related to dusts, suggesting the more suitable defence principles in various working places.

We can consider the remarks, though effected in different conditions, sure in the environment conditions (of atmosphere, work and materials) in which they were carried out. More reliable results could be obtained with various measurements taken from time to time.

About the entity of the dust risks and especially in relation to a priority production of preventive measures, we must consider, before all, the dusts of asbestos, then the ones of cement-asbestos and at last, the ones of cement; naturally for the dusts of the same type the greatest risk is tied to the manufactures that produce them in greater amount.

### BIBLIOGRAFIA

1. VIGLIANI, E. C. 1946. L'opera dell'ENPI e della Clinica del Lavoro nel controllo della silicosi e della tubercolosi nelle industrie silicotigene. *Med. Lav.* **39**: 301-312.
2. CACCURI, S. 1965. Asbestosi. *La Medicina del Lavoro*. Vol. II, Ed. Wassermann, A., Milano, pp. 44-62.

3. CASSANDRO, M. L. 1959. Ambiente di lavoro ed indagini cliniche tra gli operai di un cementificio. *Lav. Um.* 11: 275-293.
4. VECCHIONE, C. 1960. Indagine igienico-sanitaria in un moderno stabilimento per la lavorazione dei manufatti in fibrocementi ed affini. *Folia Medica.* 12: 1182-1199.
5. BARNI, M., B. BARNI & P. MARTINI. 1967. La silicosi polmonare nel settore medico-legale senese. *Riv. Infort. Malatt. Prof.* 54: 980-999.
6. INTRONA, P. 1967. *Med. Lav.* 58: 774-776.
7. EINBRODT, H. 1970. Asbestos and pseudoasbestos bodies (ferruginous bodies). *Hippokrates.* 41: 504-512.
8. RICCIARDI POLLINI, R. 1955. L'asbestosi in Italia nel periodo 1946-54. *Riv. Infort. Malatt. Prof.* 42: 780-793.
9. PANCHERI, G. 1973. La difesa contro le polveri. *Igiene del Lavoro.* Bulzoni, Ed. 13, 325-353.
10. PARMEGGIANI, L. 1953. Criteri di valutazione della pericolosità nelle lavorazioni silicotigene. *Med. Lav.* 440: 65-78.
11. BOLT, W., M. CARA, C. COFEE, A. HOUBERECHTS, F. LAVENNE, P. SADOUL, E. SARTELLI & O. ZORN. 1961. Aide-mémoire pour la pratique de l'examen de la fonction ventilatoire per la spiropgraphie. *Collection d'Hygiène et de Médecine du Travail*, n. 2-CECA.
12. JADEVAIA, V. 1960. Osservazioni statistiche sulla ricerca delle malattie professionali in provincia di Roma. *Lav. Um.* 12: 313-327.
13. GIULIANO, V. R. BELLI, 1955. Sul rischio professionale dei cementisti. *Med. Lav.* 46: 1-18.

## **Sulla valutazione dell'inquinamento atmosferico in ambienti industriali mediante tecniche gas cromatografiche**

F. BRUNER, P. CICCIOLO e A. LIBERTI

*Laboratorio sull'Inquinamento Atmosferico (LIA) CNR (\*)*

### *Introduzione*

Da diversi anni l'opinione pubblica è altamente sensibilizzata ai problemi inerenti l'inquinamento atmosferico nei suoi vari aspetti socio-economici.

L'attenzione delle autorità governative preposte alla salute pubblica, degli imprenditori e delle organizzazioni sindacali è quindi rivolta alla valutazione di questo fenomeno al fine di poter prendere i provvedimenti necessari per eliminare o almeno attenuare le sue conseguenze sulla qualità della vita nella società moderna.

Una corretta valutazione dei danni derivanti dall'inquinamento atmosferico non può che provenire da un esame critico dei risultati analitici ottenuti da accurate indagini effettuate nei tempi e nei luoghi opportunamente scelti a seconda degli specifici problemi di cui ci si deve occupare.

Da ciò deriva la necessità di adeguare le tecniche analitiche e le metodiche di indagine alla particolare situazione degli ambienti in cui si opera, tenendo presente il fine per cui l'indagine stessa viene effettuata ed il tipo di dato analitico che si vuole ottenere.

Essendo da considerare come inquinante qualunque sostanza la cui presenza nell'atmosfera non sia dovuta a fatti naturali si comprende come possa essere elevato il numero delle tecniche analitiche impiegate nella determinazione degli inquinanti. Inoltre, il campo di concentrazioni varia a seconda dell'inquinante considerato e dello scopo per cui la determinazione viene effettuata. Si passa da poche parti per miliardo nel caso in cui si debba ad esempio valutare l'incidenza delle attività umane sulla concentrazione di composti clorurati nella alta atmosfera alle decine o centinaia di parti per milione nel caso delle sostanze meno tossiche negli ambienti industriali.

---

(\*) Via Montorio Romano, 36 - 00131 Roma.

Ciò ha portato alla realizzazione di un cospicuo numero di apparecchiature ed all'utilizzazione delle più varie tecniche analitiche di fronte alle quali l'utilizzatore può a volte trovarsi confuso nella scelta delle più idonee a risolvere il quesito richiesto.

La tendenza oggi perseguita nella determinazione di una data specie è quella di ottenere il dato analitico in modo il più possibile diretto dallo strumento impiegato, evitando manipolazioni chimiche del campione e l'impiego di tecniche analitiche tradizionali per via umida.

Tale criterio è tanto più valido quando si tratti di analizzare un gran numero di sostanze per lo più incognite o la cui presenza non è a priori stabilita, oppure nel caso in cui si debbano determinare sostanze reattive, che facilmente possono subire trasformazioni e fornire di conseguenza risultati poco attendibili.

In particolare, negli ambienti industriali, mentre da una parte esiste la necessità di controllare l'atmosfera per il contenuto di una serie di sostanze i cui livelli di concentrazione massimi sono stabiliti da regolamenti di igiene, dall'altra si sente l'esigenza di un'indagine conoscitiva più ampia, tesa a stabilire la presenza di sostanze comunque presenti e che possono avere una qualche influenza sulla qualità della atmosfera di un ambiente di lavoro.

Un aspetto particolare è quello della valutazione dell'inquinamento da odore, che prescindendo anche dall'eventuale tossicità delle sostanze che lo provocano, costituisce un importante fattore di disturbo.

In questo lavoro vengono presentate le possibilità di impiego della gas cromatografia e di tecniche ad essa affini o da essa derivanti per una valutazione di sostanze gassose o comunque presenti allo stato di vapore o di aerosol nelle atmosfere industriali.

Vengono mostrate le tecniche analitiche realizzabili con colonne gas cromatografiche molto selettive che consentono di ottenere un responso analitico univoco ed il più delle volte specifico anche in presenza di moltissime specie inquinanti.

Sono illustrate le apparecchiature realizzate presso il Laboratorio Inquinamento Atmosferico (LIA) del CNR, che sfruttano i principi e le tecniche della gas cromatografia per l'analisi di specie organiche e di composti solforati nell'atmosfera ed i dispositivi di cattura ed arricchimento del campione che consentono di allargare il campo di indagine a sostanze presenti in minime concentrazioni.

### *Valutazione delle sostanze organiche totali*

Gli idrocarburi e le sostanze organiche in genere sono presenti in quasi tutti gli ambienti industriali, potendo essere esse stesse oggetto della produzione o essere utilizzate nella fabbricazione di specifici prodotti, o infine

essere emesse perché residui di lavorazioni o prodotti incidentali dei più svariati processi.

Una misura della concentrazione delle sostanze organiche *in toto* è quindi una misura generica, ma non per questo meno importante del grado di inquinamento di un ambiente di lavoro. Affinché una tale misura abbia valore è tuttavia necessario che il dato analitico venga fornito a meno del valore di concentrazione del metano. Questa sostanza, che è uno dei componenti naturali dell'atmosfera in concentrazione pari a circa 1,3 ppm, non è infatti considerata inquinante e la sua concentrazione deve pertanto essere determinata in quanto influenza notevolmente la misura delle sostanze organiche totali.

L'apparecchiatura, che viene schematicamente rappresentata in Fig. 1, sfrutta il principio della ionizzazione di fiamma, comunemente usata per la rivelazione delle sostanze organiche in gas cromatografia.

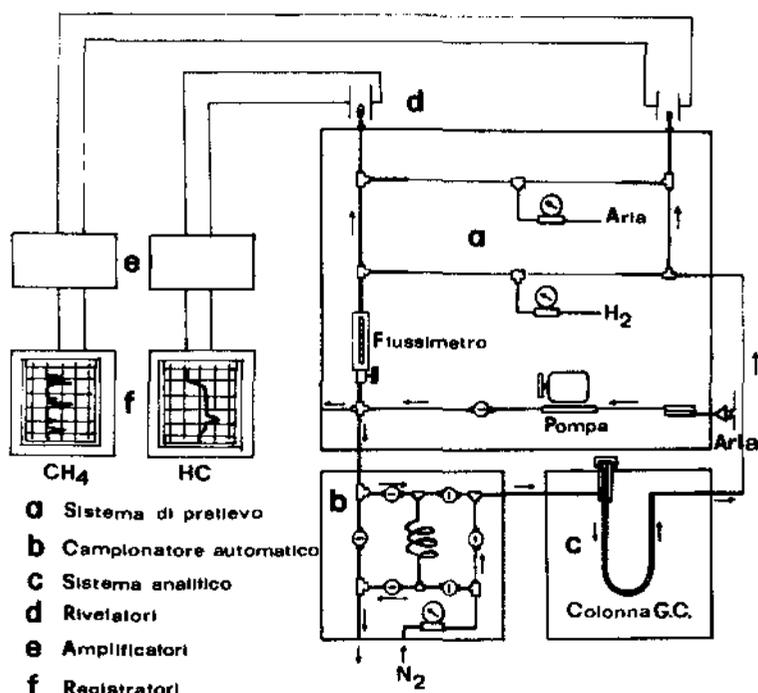


Fig. 1. — Schema dell'apparecchiatura per la determinazione degli idrocarburi totali e del metano.

L'aria prelevata dall'ambiente viene inviata in continuo a un rivelatore a fiamma, il quale reagisce istantaneamente fornendo un responso che è proporzionale al contenuto di sostanze organiche presenti.

Per la determinazione del metano, l'aria viene invece inviata, tramite un campionatore temporizzato, in una colonna cromatografica (1,5 m

Porapak Q), tenuta a temperatura ambiente, opportunamente preparata perché separi il metano dagli altri idrocarburi presenti. Infatti le caratteristiche di detta colonna sono tali che mentre il metano viene eluito in un tempo assai breve ( $\sim 1$  min), gli altri idrocarburi e sostanze organiche vengono trattenute dalla colonna in modo pressoché irreversibile. In realtà, i primi termini della serie vengono separati ed eluiti dalla colonna in breve tempo (5 min), per cui è possibile con la stessa apparecchiatura analizzare anch'essi, qualora siano presenti in quantità rivelabili singolarmente ( $> 1$  ppb). Un registratore a due penne registra sia il segnale continuo del rivelatore alimentato direttamente dall'aria, sia il picco corrispondente al metano e dà luogo ad un grafico del tipo presentato in Fig. 2. Con opportune curve di taratura, realizzate facendo uso del diluitor esponenziale [1], e controllando la linea di zero inserendo ogni tanto (una volta alla settimana) aria sintetica priva di metano e di altre sostanze organiche, si risale alla concentrazione del contenuto di sostanze organiche totali (THC).

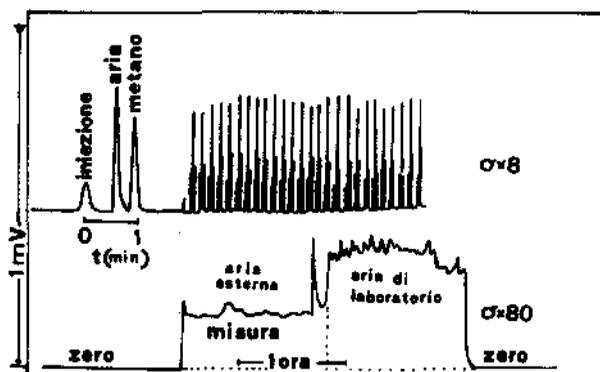


Fig. 2. — Grafici tipici forniti dall'apparecchio schematizzato in Fig. 1.

L'apparecchiatura è completamente automatizzata e possiede un'autonomia di funzionamento di una settimana usando bombole da 6 m<sup>3</sup>. La misura del metano viene effettuata con una periodicità di cinque minuti che è più che sufficiente per determinare la concentrazione media di questa sostanza anche in intervalli di tempo abbastanza ristretti.

Il principale vantaggio dell'apparecchiatura descritta rispetto ad altre, reperibili in commercio, consiste nel fatto che con il dispositivo illustrato non occorre eliminare il metano dalle altre sostanze organiche, il che viene fatto usando la tecnica del « backflush » cioè invertendo il flusso della colonna non appena emerso il picco del metano [2]. Questo complica notevolmente la tecnologia e contribuisce ad aumentare sensibilmente il costo.

La sensibilità dello strumento è di 0,3 ppm per le sostanze organiche totali e di 0,5 ppm per il metano, mentre la risposta è lineare alla concentrazione fino a oltre 1000 ppm.

### Determinazione selettiva di $H_2S$ , $SO_2$ , $CH_3SH$

Lo sgradevole odore dovuto a sostanze solforate, presenti a seguito di molte lavorazioni industriali (cellulosa, petrolio, raion viscosa) comporta la loro determinazione anche a livelli di parti per miliardo. Ciò può eseguirsi

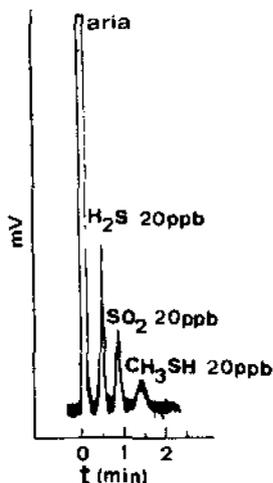


Fig. 3. — Tipico cromatogramma dei composti solforati gassosi in tracce.

con l'impiego di un rivelatore specifico per i composti contenenti zolfo e l'impiego di una colonna cromatografica in grado di eluire, senza che si verifichi adsorbimento irreversibile, minime quantità di questi composti che sono assai attivi.

Come rivelatore si impiega il rivelatore a fotometria di fiamma (FPD). Il rivelatore è specifico per i composti solforati avendo un rapporto di sensibilità di  $10^4$  per questi, rispetto ai composti organici non solforati. Questo rivelatore, che può essere usato per determinare composti solforati totali [3], può essere utilmente impiegato per la determinazione selettiva di  $H_2S$ ,  $SO_2$  e  $CH_3SH$  con l'impiego di una opportuna colonna cromatografica. Questi composti vengono separati fra loro e dall'aria, che fornisce un segnale al rivelatore in quanto è presente in quantità massive rispetto ai composti in esame. La colonna usata, lunga solo 80 cm, è costituita da carbone grafitato (Carbopack B HT, Supelco Inc. Bellefonte Pa, USA) ricoperto con 0,7 % di  $H_3PO_4$  e 0,7 % di XE60, che è un cianosilicone, sostanza molto polare. Le quantità relative delle due sostanze sono state scelte in modo da fornire la massima selettività e il più breve tempo di analisi.

L'apparecchiatura consiste di una pompa di prelievo dell'aria e di un campionatore automatico che ad intervalli fissi (circa 2 minuti) inietta in colonna 10 ml di aria. Un tipico cromatogramma ottenuto con l'apparecchiatura in oggetto viene presentato in Fig. 3.

La sensibilità è di 5-7 ppb per  $H_2S$  e  $SO_2$ , mentre è di 20 ppb per il  $CH_3SH$ . Lo schema dell'apparecchiatura è presentato in Fig. 4, mentre i dettagli dell'operazione sono stati già descritti [4, 5].

Questa apparecchiatura è automatica e possiede un'autonomia di vari giorni. Come si è già detto l'analisi può essere ripetuta ogni due minuti fornendo una serie di dati che nel loro insieme danno un responso pressoché

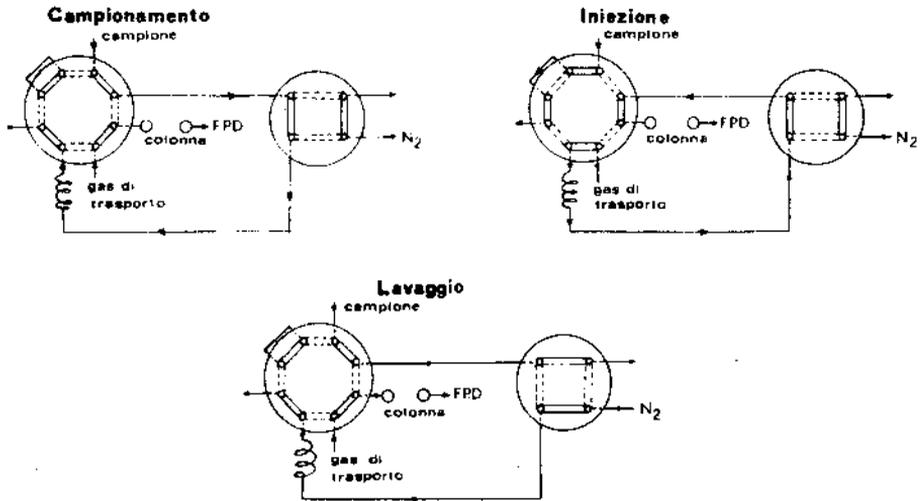


Fig. 4. — Schema dell'apparecchiatura per l'analisi dei composti solforati gassosi.

equivalente a quello di un segnale continuo per ciascuno degli inquinanti. È importante notare che la colonna cromatografica usata è dotata di eccezionale durata. Ad esempio una di queste colonne dopo circa due anni di uso intermittente fornisce ancora risultati riproducibili.

#### *Analisi selettiva di inquinanti organici dell'aria*

La conoscenza della concentrazione totale di sostanze organiche costituisce un'indicazione estremamente generica del grado di inquinamento di un determinato ambiente. Alcune di queste sostanze, come gli alcani, hanno un'azione biologica molto blanda mentre altre, come il benzene, l'etilene o il cloruro di vinile, svolgono un'azione estremamente tossica. È di conseguenza necessario conoscere la loro concentrazione individuale. Può essere anche

importante identificare e determinare altre specie che possono essere presenti nell'atmosfera. È evidente che la soluzione di un problema analitico posto in questi termini comporterebbe la realizzazione di un sistema gas cromatografico a risoluzione infinita, ma l'impiego di colonne cromatografiche ad alta risoluzione e selettività accoppiate a rivelatori specifici può in larga misura portare a risultati soddisfacenti.

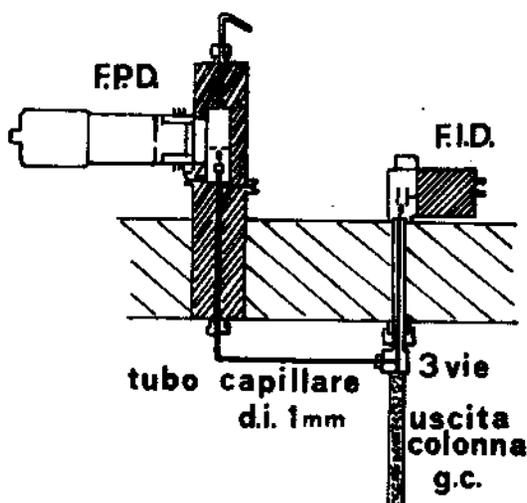


Fig. 5. — Dispositivo per la identificazione dei composti solforati in una miscela complessa.

Oggi le tecnologie gas cromatografiche forniscono una serie di rivelatori specifici, di cui i più usati sono:

- 1) il rivelatore a fotometria di fiamma, specifico per i composti contenenti zolfo e fosforo;
- 2) il rivelatore a cattura di elettroni, specifico per i composti alogenati ed altamente sensibile;
- 3) il rivelatore a fiamma modificata con vapori di metalli alcalini, specifico per sostanze azotate.

È ovvio che questi rivelatori non possono essere usati contemporaneamente, e la procedura generalmente seguita consiste nell'uso del normale rivelatore a fiamma accoppiato con uno dei rivelatori indicati secondo le particolari esigenze analitiche. L'accoppiamento dei due rivelatori viene effettuato ripartendo il flusso emergente dalla colonna cromatografica in due correnti che vengono inviate ai due rivelatori.

La realizzazione di un tale dispositivo comporta alcuni accorgimenti, di cui i più importanti sono:

1) la riduzione dei cosiddetti « volumi morti », cioè di spazi vuoti che il flusso emergente dalla colonna deve percorrere prima di giungere all'elemento sensibile del rivelatore;

2) la contemporaneità della rivelazione, vale a dire operare in modo che le sostanze emergenti dalla colonna giungano contemporaneamente ai due rivelatori.

Ciò è necessario al fine di evitare perdite di risoluzione gas cromatografica e confusione nella identificazione dei picchi. I segnali forniti dai due rivelatori vengono registrati da un registratore potenziometrico a doppia traccia. Il dispositivo di doppia rivelazione è schematizzato in Fig. 5.

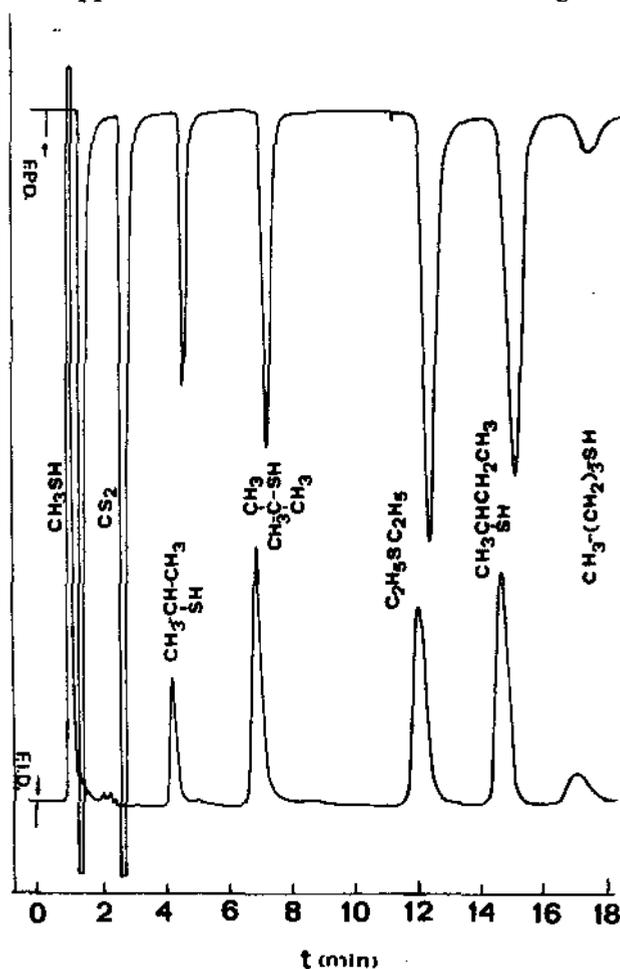


Fig. 6. — Cromatogramma a doppia traccia di alcuni composti solforati.

Un tipico cromatogramma di composti solforati rivelati al rivelatore a fiamma e all'FPD viene riportato in Fig. 6. Si noti il picco del solfuro di carbonio, che è presente solo nella traccia relativa al rivelatore FPD, nonché la maggiore sensibilità con cui vengono rivelati i composti presenti in tracce. La colonna impiegata è costituita da carbone grafitato (Carbopack B) + 4,0 % SP2300 + 1,0 %  $H_3PO_4$ .

### *Sistemi di cattura e arricchimento*

Essendo le concentrazioni delle sostanze organiche da determinare generalmente basse, ma non per questo trascurabili, il più delle volte si rende necessaria una preconcentrazione del campione d'aria da analizzare. Ciò viene effettuato mediante l'impiego di « trappole » in cui l'aria viene fatta passare. Le « trappole » sono costituite da piccole colonne cromatografiche (10-20 cm) riempite di un opportuno adsorbente, che trattienga le sostanze che si vogliono esaminare.

L'adsorbente deve possedere i seguenti requisiti:

1) Trattenerne irreversibilmente le sostanze organiche volatili alla temperatura dell'azoto liquido o del ghiaccio secco e acetone ( $-195$  e  $-80$  °C rispettivamente).

2) Una volta riscaldata la trappola e sottoposta al flusso del gas vettore, le sostanze intrappolate devono poter essere rapidamente desorbite ad una temperatura non troppo alta (270-290 °C).

3) Per quanto possibile, l'adsorbente non deve alterarsi nell'intervallo di temperatura in cui è utilizzato, e soprattutto non deve emettere sostanze organiche sotto l'azione del calore e del flusso di gas impiegato.

4) L'acqua, sempre presente in massive quantità dovute all'umidità atmosferica, deve essere prontamente eluita per azione del calore e non deve alterare l'adsorbente e la colonna cromatografica.

Da quanto espresso risulta che la scelta dell'adsorbente da impiegare è critica e necessita un approfondito esame delle proprietà del materiale.

Due tipi di adsorbenti vengono comunemente usati dal LIA CNR, il Tenax GC (Enka N. V. Olanda) che è un polimero poroso a struttura reticolata, il cui monomero è 2,6 difenil-p-fenilene, ed il Carbopack C (Supelco Inc., Bellefonte, Pa). I due adsorbenti hanno in comune la proprietà di rilasciare l'acqua senza adsorbimento irreversibile e di intrappolare totalmente le sostanze organiche a bassa temperatura. Il Tenax presenta il vantaggio di eluire più rapidamente le sostanze altobollenti, mentre il Carbopack ha il vantaggio di non deteriorarsi e di non emettere sostanze organiche per riscaldamento. Inoltre il Carbopack può essere utilizzato per un numero indefinito di volte senza dover cambiare la « trappola ».

Il sistema di intrappolamento viene collegato direttamente alla colonna cromatografica e l'iniezione ed il campionamento dell'aria vengono effettuati tramite la commutazione di un sistema di elettrovalvole. Il dispositivo realizzato dal LIA è rappresentato schematicamente in Fig. 7.

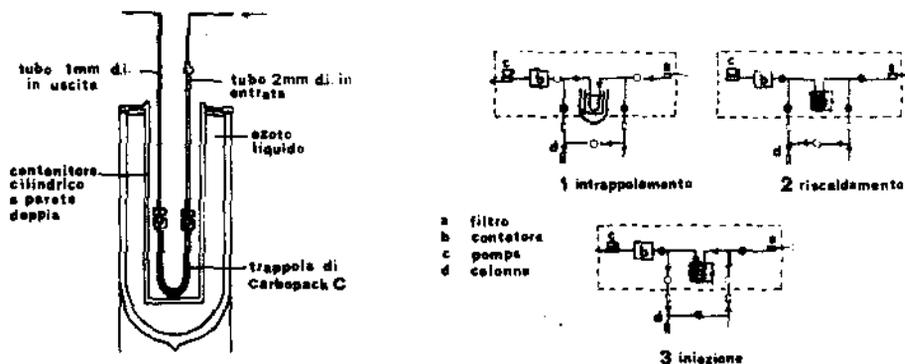


Fig. 7. — Schema del sistema di intrappolamento delle sostanze organiche volatili.

Per quanto riguarda la costruzione della trappola, è importante sottolineare che il tubo di adduzione dell'aria all'adsorbente ha un diametro superiore a quello di uscita. Ciò al fine di evitare che l'umidità condensata a bassa temperatura possa ostruire la trappola stessa. Con tale sistema fino a tre-quattro litri di aria possono transitare nella trappola senza che questa venga ostruita.

TABELLA 1

### Efficienza di intrappolamento

COMPOSTO	% (2 l)	% (3 l)
Etilene . . . . .	95	62
Etano . . . . .	98	70
Propilene . . . . .	100	98
Propano . . . . .	100	100
Isobutano . . . . .	100	100
Isobutene . . . . .	100	100
Butano . . . . .	100	100
Transbutene 2 . . . . .	100	100

I risultati relativi all'efficienza del sistema di intrappolamento sono riportati in Tab. 1. Da questa si vede come l'efficienza sia ottima anche per composti assai volatili quando si facciano passare 2 l di aria. L'efficienza diminuisce aumentando la quantità di aria intrappolata.

Si tenga presente che composti quali l'etano e l'etilene sono poco trattenuti dalla trappola ed è pertanto opportuno per la loro determinazione assorbire un volume di aria non superiore a 2 l. Gli altri composti  $C_3$  e  $C_4$  vengono irreversibilmente trattenuti dalla trappola a bassa temperatura e quindi l'arricchimento può essere proseguito con quantità maggiore di aria. Un tipico cromatogramma di sostanze organiche volatili estratti dall'aria viene riportato in Fig. 8.

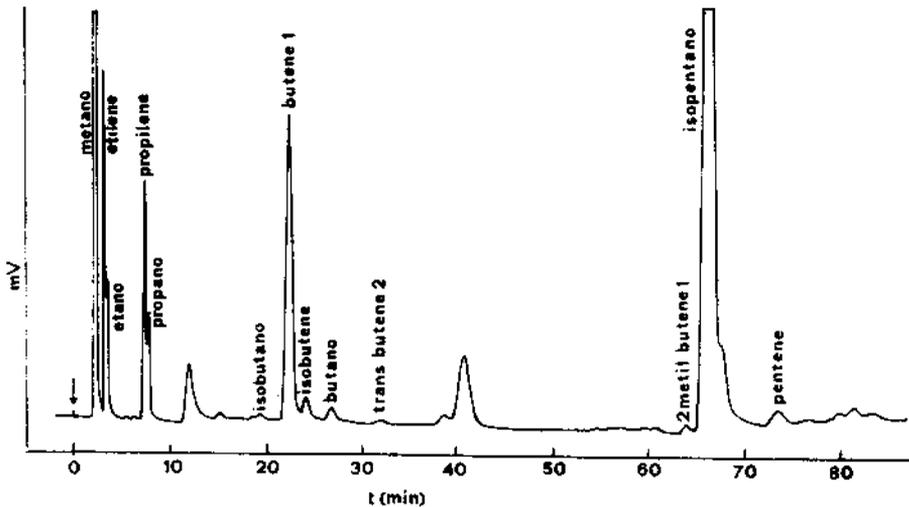


Fig. 8. — Cromatogrammi di sostanze organiche volatili intrappolate dall'aria.

Qualora si voglia accertare la presenza di sostanze organiche a più elevato peso molecolare, la procedura è diversa e per l'arricchimento si usano trappole simili a quelle descritte ma tenute a temperatura ambiente. La quantità di aria campionata in questi casi è assai superiore, dell'ordine di qualche  $m^3$ . Per quanto riguarda la tecnica di recupero del campione dall'adsorbente, vi sono due tendenze. La prima, introdotta da Grob [6], fa uso di carbone attivo, con superficie intorno ai  $100 m^2/g$  che trattiene tutte le sostanze dal  $C_7$  in su. Si procede quindi ad un'estrazione in micro-soxhlet dell'adsorbente con un opportuno solvente. L'inconveniente di questa tecnica consiste nel fatto che tutti i solventi, benché purificati e distillati, contengono impurezze di sostanze alto bollenti difficilmente eliminabili ed il cui livello di concentrazione risulta nell'estratto dello stesso ordine di grandezza delle sostanze organiche presenti nell'aria e ciò può inficiare il risultato analitico.

La metodologia seguita consiste invece nell'iniettare nella colonna cromatografica il campione direttamente dall'adsorbente per riscaldamento della trappola. Operando in tal modo si è sicuri che il cromatogramma ot-

tenuto si riferisce agli inquinanti intrappolati dall'aria e non a interferenze dovute alle procedure di estrazione.

Il campionamento viene fatto *in loco* avvalendosi della semplice apparecchiatura di Fig. 9. Possono essere fatti diversi prelievi facendo uso di varie colonnine adsorbenti il cui contenuto viene successivamente analizzato in laboratorio.

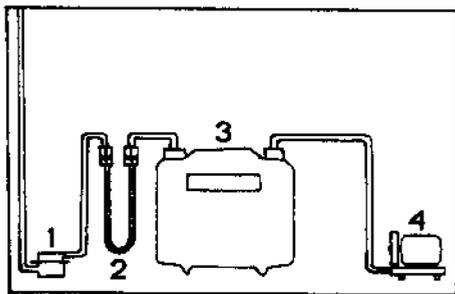


Fig. 9. — Schema dell'apparecchiatura di intrappolamento per misure campali (1: filtro; 2: trappola; 3: misuratore volume; 4: pompa).

### Applicazioni

I procedimenti sopradescritti forniscono una metodica del tutto generale che può essere impiegata per qualunque indagine sulla qualità dell'atmosfera e in particolare su quelle degli ambienti di lavoro [7]. Può essere particolarmente significativa l'esperienza acquisita in una fonderia in cui veniva introdotto un nuovo processo di lavorazione per la formatura a freddo di anime. Le operazioni connesse a questo processo sono state eseguite utilizzando il rivelatore per le sostanze organiche totali indicato in Fig. 1 ed il sistema di intrappolamento indicato in Fig. 7. Le apparecchiature operanti in parallelo sono state collocate in prossimità dell'operaio addetto alle operazioni. In Fig. 10 a è riportato il grafico relativo alla misura delle sostanze organiche totali; in esso non compare la traccia del metano perché il valore misurato si è mantenuto costante durante le varie operazioni ed a livelli comparabili con quello naturale di fondo. L'andamento del diagramma mostra le variazioni di concentrazione dei vapori organici nelle varie operazioni. Ad esempio l'insufflamento di aria attraverso il polimero utilizzato per la formazione delle anime provoca l'emissione di quantità simili di composti organici. Questa misura ha messo in evidenza la causa delle emissioni ambientali e ha permesso di pianificare di conseguenza il relativo intervento. L'identificazione delle specie emesse e la relativa determinazione si è potuta realizzare aspirando qualche litro di aria a temperatura ambiente in una trappola di Tenax da cui in laboratorio venivano desorbiti i vapori ed analizzati per via gas cromatografica.



In Fig. 10 b è riportato il cromatogramma ottenuto iniettando i vapori desorbiti dalla trappola in una colonna impaccata con Carbopack A + 1,5 % PPE20 e lunga 5 m. In Tab. 2 infine sono riportati i valori dei componenti principali ed i valori di soglia fissati dall'ACGIH. Contemporaneamente per la definizione della qualità dell'atmosfera venivano eseguite misure di SO<sub>2</sub> e di CO per ricavare informazioni anche sulla concentrazione di queste specie che risultavano presenti in tracce minime.

TABELLA 2

**Analisi dei vapori sviluppati durante  
la preparazione delle anime in fonderia**

C O M P O S T O	C (ppm)	MAC (ppm)
Benzene . . . . .	0,7	25
Dicloropropano . . . . .	5,6	75
Trielina . . . . .	6,0	100
Fenolo . . . . .	1,5	5
Cresoli . . . . .	1,3	5
Xilenoli . . . . .	0,5	—
Xileni . . . . .	1,3	100
Propilbenzene . . . . .	1,5	—
Toluene . . . . .	1,5	100

L'esempio mostra la grande versatilità della metodica descritta grazie alla quale si ritiene che il problema della valutazione della qualità dell'atmosfera possa essere risolto.

Si ringraziano i sigg. G. Calogero, R. Fratarcangeli e A. Brachetti per l'assistenza tecnica prestata.

**Riassunto.** — Vengono illustrate diverse metodiche analitiche per la valutazione di alcune classi di inquinanti atmosferici presenti negli ambienti di lavoro.

In particolare, si descrive un'apparecchiatura per la determinazione continua ed automatica delle sostanze organiche totali meno il metano ed un'altra basata sull'uso di rivelatori specifici e di colonne selettive per la valutazione di composti solforati leggeri.

Inoltre viene delineata una metodica analitica per il prelievo e l'analisi selettiva delle sostanze organiche che comprende la descrizione di metodi di assorbimento e arricchimento e di un'apparecchiatura semiautomatica per la successiva analisi gas cromatografica dei campioni arricchiti.

Vengono illustrate infine alcune applicazioni delle metodiche descritte.

**Summary** (*Evaluation of atmospheric pollution in industrial places by gaschromatographic techniques*). — Several analytical techniques for the evaluation of different classes of air pollutants that can be found in working places are described.

Particularly an automatic apparatus for monitoring total organic substances less methane, and one, employing specific detection and selective columns for the automatic and continuous determination of light sulfur compounds, are described.

An analytical procedure for trapping and selective analysis of organic substances is presented. This includes the description of trapping and enriching devices and of a semi-automatic apparatus for the gaschromatographic analysis of the samples trapped.

Some applications of these analytical techniques are described.

#### BIBLIOGRAFIA

1. LOVELOCK, J. E. 1961. Ionization methods for the analysis of gases and vapors. *Anal. Chem.* **33**: 162-177.
2. STEVENS, R. K., A. E. O'KEEFFE & G. C. ORTMAN. 1968. Determination of non-methane hydrocarbons in air by gas chromatography. 156<sup>o</sup> *A.C.S. Meeting*, Atlantic City, N. J.
3. STEVENS, R. K., J. D. MULIK, A. E. O'KEEFFE & K. J. KROST. 1971. Gas chromatography of reaction sulfur gases in air at the parts-per-billion level. *Anal. Chem.* **43**: 827-831.
4. BRUNER, F., C. CANULLI & M. POSSANZINI. 1973. Coupling of permeation and exponential dilution methods for use in gas chromatographic trace analysis. *Anal. Chem.* **45**: 1790-1791.
5. BRUNER, F., P. CICCIOLO & F. DI NARDO. 1975. Further developments in the determination of sulfur compounds in air by gas chromatography. *Anal. Chem.* **45**: 141-144.
6. GROB, K. & G. GROB. 1971. Gas liquid chromatographic-mass spectrometric investigation of C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> organic compounds in an urban atmosphere. An application of ultra trace analysis on capillary columns. *J. Chromatog.* **62**: 1-5.
7. LIBERTI, A. & P. CICCIOLO. 1975. Valutazione delle condizioni ambientali in fonderia con l'impiego del processo Syncor per la formatura a cassa d'anima fredda. *Fonderia Ital.* **12**: 385-389.

# Separazione e determinazione per via gascromatografica di vinile acetato, metile acetato e alcool metilico presenti nell'atmosfera degli ambienti di lavoro

A. BIANCHI, I. MODESTI, G. MUCCIOLI e C. SERGI

*Laboratori Chimici ANIC, S.p.A., Ravenna*

## PREMESSA

Lo scopo di questo lavoro è quello di mettere a punto un metodo analitico, per via gascromatografica, per la determinazione di tracce di vinile acetato (AVM), di metile acetato e di alcool metilico, presenti nell'atmosfera di alcuni ambienti di lavoro. Nel caso di impianti industriali per la produzione di acetato di vinile polimero, che costituisce la materia prima per una numerosa serie di prodotti allo stato di emulsione o in blocco, non è improbabile trovare ambienti che possono essere interessati dalla presenza di tracce di vinile acetato monomero e di altre sostanze chimiche. Questi ambienti riguardano in particolar modo la fase di processo concernente la reazione ed in special modo i locali delle autoclavi, dove avvengono le reazioni di polimerizzazione dell'acetato di vinile monomero per dare i diversi tipi di acetato di vinile polimero. Oltre all'acetato di vinile monomero, possono essere presenti altre sostanze chimiche che, al pari del monomero, costituiscono materia di interesse per un controllo di igiene ambientale, come ad es. l'acetato di metile e l'alcool metilico.

Altri ambienti di lavoro, come i magazzini di stoccaggio del prodotto finito, sono pure interessati alle ricerche delle sostanze suddette.

I valori limiti di soglia (TLV = Threshold Limit Value) fissati dalla ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) per il 1975, riguardanti le sostanze chimiche in discussione, sono i seguenti:

	ppm	mg/m <sup>3</sup>
Vinile acetato (monomero) =	10	30
Metile acetato =	200	610
Alcool metilico =	200	260

Il problema della determinazione separata delle sostanze in discussione ha dovuto tener conto di tre fattori condizionanti:

- 1) la tecnica di campionamento dell'atmosfera inquinata;
- 2) le esigue quantità da definire;
- 3) la scarsità di letteratura al riguardo.

Non possiamo neppure astenerci dal ricordare le difficoltà incontrate nella determinazione dell'AVM e del metile acetato, due composti con caratteristiche chimico-fisiche assai simili o molto vicine dal punto di vista gascromatografico. Contemporaneamente si imponeva la necessità del dosaggio dell'alcool metilico che invece si differenzia nettamente dagli altri due composti. Indagini per la determinazione dell'AVM nell'aria erano state già compiute in passato; tuttavia i sistemi proposti o riguardavano metodi spettrofotometrici, molto laboriosi [1], oppure metodi gascromatografici [2] non adeguati alla miscela di composti che a noi interessano. La letteratura che riguarda il dosaggio dell'alcool metilico nell'aria riporta soprattutto metodi spettrofotometrici [3-5].

Il metodo che proponiamo intende risolvere il problema della determinazione contemporanea dei tre inquinanti, con un'unica operazione, per

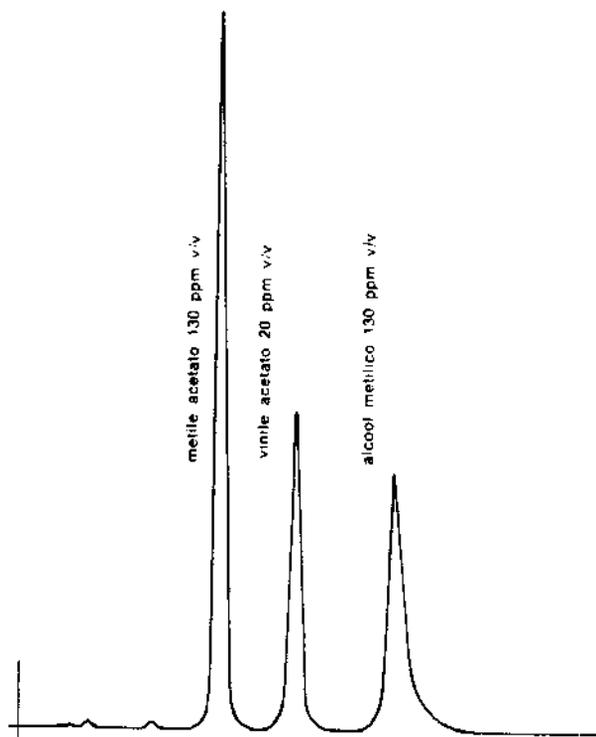


Fig. 1. — Cromatogramma della colonna A.

via gascromatografica. Sono state messe a punto due tipi di colonne, con fasi stazionarie diverse al fine di avere una conferma dei risultati e di mettere in rilievo la selettività nella separazione gascromatografica. La determinazione, in entrambi i casi, è caratterizzata da una grande rapidità e da un'elevata sensibilità evidenziabile dalle Fig. 1 e Fig. 2, che mettono in risalto la netta separazione dei tre componenti, utilizzando i due tipi di colonne.

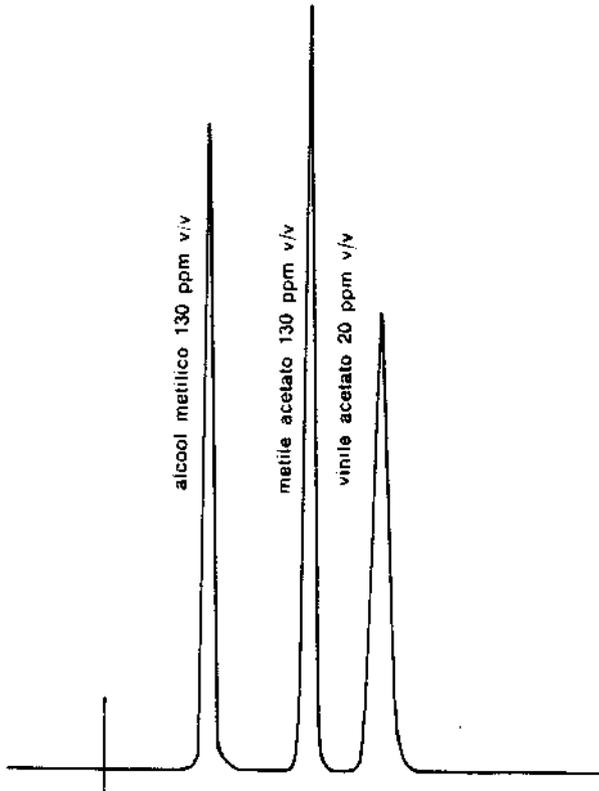


Fig. 2. — Cromatogramma della colonna B.

## PARTE SPERIMENTALE

### *Tecnica del campionamento*

Per il campionamento è stata usata una fiala cilindrica di vetro pyrex, della capacità di 2000 ml circa, munita di fascia riscaldante e di due rubinetti per vuoto, posti alle estremità, mentre nella parte centrale è sistemato il dispositivo per il prelievo tramite siringa Hamilton. Allo scopo di evitare possibili fenomeni di adsorbimento di alcool metilico da parte del vetro, si procede alla silanizzazione della fiala, mediante trattamento con dimetildiclo-

rosilano. Viene praticato il vuoto nella fiala. Il campionamento dell'aria, contenente l'eventuale vinile acetato, metanolo ed acetato di metile, viene effettuato aprendo uno dei due rubinetti in modo da prelevare in diversi punti dell'ambiente in esame, oppure in unico punto prestabilito, un campione rappresentativo. La pressione della fiala deve essere in equilibrio con quella atmosferica al termine del campionamento.

Prima di prelevare il campione da analizzare per introdurlo nel gascromatografo, si consiglia di riscaldare la fiala intorno ai 45-50 °C, mediante l'apposita fascia, per eliminare eventuali condensazioni dei componenti chimici sulle pareti di vetro.

#### *Apparecchiatura:*

Gascromatografo Varian tipo 2700, a doppia colonna, con rivelatore a ionizzazione di fiamma.

*Colonna A:* lung. 5 metri,  $\Phi$  est. 6 mm, int. 4 mm;

Carbowax 1500, al 25 % in peso su Chromosorb P 60/80 mesh.

Condizioni operative:

temperatura colonna = 105 °C;

temperatura dell'evaporatore = 125 °C;

temperatura del rivelatore 150 = °C;

gas di trasporto = azoto, flusso 80 ml/min;

gas combustibile = idrogeno, flusso 35 ml/min;

gas comburente = aria, flusso 400 ml/min;

quantità iniettata = 1 ml;

cromatogramma riportato in Fig. 1.

*Colonna B:* lung. 3 metri,  $\Phi$  est. 6 mm, int. 4 mm;

Chromosorb 101 60/80 mesh.

Condizioni operative:

temperatura colonna = 105 °C;

temperatura dell'evaporatore = 125 °C;

temperatura del rivelatore = 150 °C;

gas di trasporto = azoto, flusso 22 psi;

gas combustibile = idrogeno, flusso 36 ml/min;

gas comburente = aria, flusso 400 ml/min;

quantità iniettata = 1 ml;

cromatogramma riportato in Fig. 2.

Registratore della Ditta Varian modello A-25, velocità della carta 0,5 cm/min, sensibilità del registratore 1 m V - f.S.

*Identificazione qualitativa dei componenti.*

L'identificazione qualitativa dei componenti presenti nel campione in esame viene effettuata confrontando i tempi di ritenzione dei singoli componenti con quelli riportati nei cromatogrammi allegati.

*Taratura.*

In una fiala di vetro silanizzato si prepara, per diluizione in aria, una miscela contenente circa 20 ppm di AVM, 130 ppm di metile acetato e 130 ppm di metanolo. Prima di prelevare il campione da introdurre nel gascromatografo la fiala viene riscaldata a 45-50 °C mediante l'apposita fascia.

*Determinazione quantitativa.*

La determinazione quantitativa viene eseguita misurando l'area del picco di ogni singolo componente, considerandolo come un triangolo: si moltiplica l'altezza del picco per la larghezza a metà altezza, per il valore relativo all'attenuatore di sensibilità e si paragona ogni area a quella dello standard esterno, determinata con la taratura.

Esempio di calcolo:

$$\text{ppm componente X (V/V)} = \frac{A_x \cdot \text{ppm S/E}}{\text{AST}}$$

$A_x$  = area componente da determinare;

ppm S/E = standard esterno espresso in ppm;

AST = area dello standard esterno.

*Reagenti.*

Carbowax 1500 (Ditta Varian).

Chromosorb P 60/80 mesh (Ditta C. Erba).

Chromosorb 101 60/80 mesh (Ditta C. Erba).

Azoto, idrogeno e aria, gas purissimi in bombole.

**Riassunto.** — Gli AA. hanno messo a punto una metodica per il campionamento e per la successiva determinazione contemporanea per via gascromatografica di vinile acetato, metile acetato e alcool metilico presenti in tracce nell'atmosfera di alcuni ambienti di lavoro. Vengono descritte le modalità per il campionamento dell'aria e dell'analisi gascromatografica.

**Summary** (*Determination of vinyl acetate, methyl acetate and methyl alcohol in work environments by gas-chromatography*). — The AA. have defined a simple and rapid method for sampling and subsequent simultaneous determination of ppm of vinyl acetate, methyl acetate and methyl alcohol present in work environments. The methods for drawing air and for performing the gaschromatographic analysis by two columns are illustrated.

#### BIBLIOGRAFIA

1. GRONBERG, E. S. 1970. Determination of vinyl acetate or ethyl acrylate in air. *Tr. Khim. Tekhnol.* 1: 186-189.
2. WHITE, L. D., D. G. TAYLOR, P. A. MAURER & R. F. KYPEL. 1970. *Amer. Ind. Hyg. Ass. J.* 31: 225-232.
3. WRIGHT, L. O. 1927. Comparison of the sensitivity of values test for methanol. *Ind. Eng. Chem.* 19: 750.
4. FABRE, R., R. TRUHANT & A. SINGERMAN. 1954. *Ann. Pharm. Fr.* 12: 409-410.
5. Mine Safety Appliances Co. British Patent 1.151.595. Detection alcohols in gas atmospheres.

## Determinazione per via gas-cromatografica di acetonitrile e acrilonitrile nell'aria

V. A. FASITTA e G. LICCIARDELLO

*Laboratori ANIC, S.p.A., Gela*

### INTRODUZIONE

La determinazione dell'acetonitrile e dell'acrilonitrile negli ambienti di lavoro riveste particolare importanza data la loro elevata tossicità. Le norme fissate dalla ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) prescrivono per questi due composti un TLV (Threshold Limit Value) di  $70 \text{ mg/m}^3$  per l'acetonitrile e di  $45 \text{ mg/m}^3$  per l'acrilonitrile.

Per la determinazione quantitativa di questi due composti si è pensato di sfruttare la tecnica gas-cromatografica in considerazione della possibilità che essa offre di determinare piccolissime quantità in un tempo di analisi relativamente breve e di effettuare in un'unica analisi la determinazione di più componenti. Per il campionamento dell'aria da analizzare è stata considerata sia la possibilità di eseguire l'analisi sul campione tal quale prelevato in una fiala di vetro o altro contenitore, sia la possibilità di effettuare il prelievo in una soluzione di abbattimento.

È stata scelta quest'ultima soluzione per avere dei risultati riferibili a campionamenti più o meno prolungati nel tempo ed avere quindi valori di concentrazioni medie per tutto il tempo del prelievo. Per la scelta della soluzione di assorbimento, sono state effettuate prove con metanolo, etanolo ed isopropanolo. È stato preferito il metanolo perché, oltre ad avere buone caratteristiche di miscibilità con le impurezze da determinare, esso ha presentato minori difficoltà nella separazione gascromatografica. Infatti con la fase stazionaria costituita da Porapak Q, l'etanolo ha un tempo di ritenzione molto vicino a quello dell'acetonitrile, mentre l'isopropanolo, anche se eluisce con tempo di ritenzione più lungo sia rispetto all'acetonitrile che rispetto all'acrilonitrile, contiene delle impurezze che possono dare origine ad interferenze con l'eluizione dell'acetonitrile e dell'acrilonitrile. È stata

sceita, inoltre, una miscela di metanolo ed acqua per ridurre la coda del picco corrispondente al metanolo e aumentare così le quantità minime risolvibili di acetonitrile e acrilonitrile.

### PRINCIPIO DEL METODO

L'aria da esaminare si fa assorbire in una soluzione di metanolo al 35 % in acqua e la soluzione ottenuta si analizza per via gas cromatografica.

#### *Apparecchiature e reattivi.*

- Gas cromatografo equipaggiato con rivelatore a ionizzazione di fiamma (Carlo Erba - Fractovap Mod. GI).
- Registratore potenziometrico (Leeds e Northrup - Speedomax XL 681).
- Colonna cromatografica in acciaio inox, lunga m 3,20 con  $\varnothing 6 \times 4$  mm, e riempita con Porapak Q 50÷80 mesh.
- Microsiringa da 10  $\mu$ l.
- Assorbitori in vetro pyrex conformi alla legge n. 615, tipo per prelievi corti.
- Pompa elettrica con possibilità di regolazione della portata tra 0 e 1 l/min.
- Contatore volumetrico a secco che consenta misure di portata tra 0 e 1 l/min.
- Soluzione assorbente: metanolo al 35 % in acqua.
- Acrilonitrile, prodotto puro.
- Acetonitrile, prodotto puro.

#### *Prelievo del campione.*

In due assorbitori contenenti il primo 30 ed il secondo 20 ml di soluzione di assorbimento, si fanno passare circa 30 l di aria regolando il flusso alla portata di 0,2-0,4 l/min. Durante il prelievo, per favorire l'assorbimento dell'acrilonitrile e dell'acetonitrile nel metanolo, i due assorbitori dovranno essere mantenuti ad una temperatura compresa tra  $-15$  e  $-10$  °C. Allo scopo si può usare un bagno di ghiaccio e metanolo o ghiaccio e sale. Terminato il prelievo, si trasferisce il contenuto degli assorbitori in un apposito contenitore.

#### *Analisi.*

Condizioni operative:

- Temperatura camera termostatica : 135 °C
- Temperatura evaporatore : 165 °C

— Gas di trasporto	: azoto
— Flusso gas di trasporto	: 100 ml/min
— Fondo scala registratore	: 1 mV
— Velocità avanzamento carta	: 5 mm/min
— Tempo di ritenzione metanolo	: 6 min circa
— Tempo di ritenzione acetonitrile	: 13 min circa
— Tempo di ritenzione acrilonitrile	: 21 min circa

Eseguire l'analisi cromatografica prelevando, con una microsiringa da 10  $\mu$ l, una quantità di campione compresa tra 2 e 5  $\mu$ l. Dal cromatogramma ottenuto (Fig. 1) calcolare l'area dei picchi corrispondenti alle impurezze da determinare e quindi risalire al contenuto di  $\mu$ g di impurezza nella quantità di campione introdotto con la seguente formula:

$$M_i = a_i \times \alpha_i \text{ (}\mu\text{g)}$$

dove:

$a_i$  = area in  $\text{mm}^2$  del picco corrispondente alla impurezza;

$\alpha_i$  = fattore moltiplicativo dell'impurezza.

Calcolare la concentrazione della impurezza nell'aria espressa in  $\text{mg}/\text{m}^3$  con la seguente formula:

$$C_i = \frac{M_i \times V_{as}}{Q \times V} \text{ mg}/\text{m}^3$$

dove:

$M_i$  =  $\mu$ g dell'impurezza ricavati dal cromatogramma;

$V_{as}$  = volume in ml di soluzione di assorbimento usato per il prelievo;

$Q$  = volume in  $\mu$ l di soluzione usato per l'analisi cromatografica;

$V$  = volume di aria aspirata in  $\text{m}^3$ .

#### Determinazione del fattore $\alpha$ .

Il fattore  $\alpha$  rappresenta il rapporto peso/area, espresso in  $\mu$ g per  $\text{mm}^2$ , della impurezza da determinare. Pertanto esso viene determinato analizzando una soluzione a contenuto noto delle impurezze (acetonitrile e acrilonitrile) e facendo il rapporto tra  $\mu$ g introdotti e area ottenuta:

$$\alpha_i = \frac{G_i \times n}{A_i}$$

dove:

$G_i$  =  $\mu$ g di impurezza contenuti in 1  $\mu$ l di soluzione standard;

$n$  = numero di  $\mu$ l di soluzione standard usati per l'analisi;

$A_i$  = Area in  $\text{mm}^2$  ottenuta per l'impurezza.

*Nota.* Per la preparazione della soluzione standard si raccomanda di usare la stessa soluzione di assorbimento.

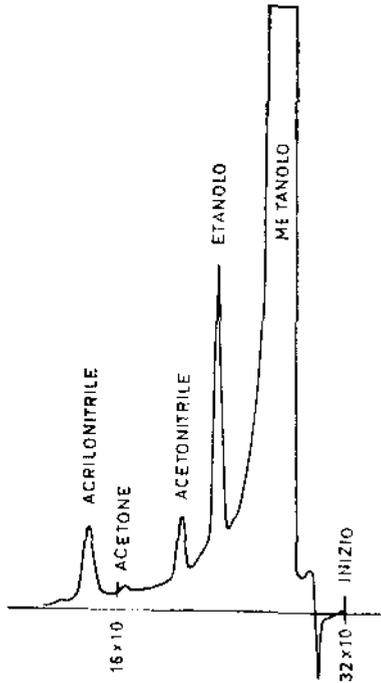


Fig. 1. — Cromatogramma relativo ad un campionamento effettuato nell'aria di un ambiente di lavoro (etanolo ed acetone sono presenti come impurezze del metanolo usato per la soluzione di assorbimento).

### *Sensibilità del metodo*

Con il sistema cromatografico ben condizionato, ed operando con le opportune cautele, si possono determinare fino a 5 mg di impurezza per m<sup>3</sup> di aria.

**Riassunto.** — Il metodo descrive una procedura di campionamento ed analisi di acetonitrile e acrylonitrile negli ambienti di lavoro. La procedura di campionamento nell'aria è basata sull'assorbimento di una soluzione di acqua e metanolo raffreddata a  $-15^{\circ}\text{C}$ . L'analisi quantitativa viene eseguita per via gas-cromatografica con una colonna di Porapak Q 50÷80 mesh.

**Summary** (*Analysis of acetonitrile and acrylonitrile in the air by gas-chromatography*). — This paper deals with sampling and analysing acetonitrile and acrylonitrile pollutants in the work environments. The sampling procedure in the air is based on  $-15^{\circ}\text{C}$  cooled adsorbing solution (water/methanol 65 : 35 v/v). The quantitative analysis is made by gas-chromatography equipment with Porapak Q 50÷80 mesh column.