

# Metodi per il campionamento e la determinazione di tracce di caprolattame monomero disperso nell'aria

M. CIFALDI, F. PAOLINI e F. CORSI

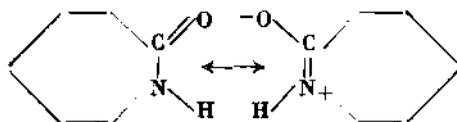
Laboratorio di Igiene Industriale ANIC-S.C.D., Manfredonia

## INTRODUZIONE

La produzione di  $\epsilon$ -caprolattame presso il IV Centro Petrochimico di Manfredonia, viene realizzata secondo il brevetto SNIA [1].

L' $\epsilon$ -caprolattame si presenta in scaglette bianche, igroscopiche che fondono a temperatura di 69-70 °C. È un composto molto solubile in acqua ed in solventi polari, ed ancora, in etere, benzene, ecc.

L'elevata solubilità dell' $\epsilon$ -caprolattame in acqua, è dovuta al momento di dipolo caratteristico della struttura ammidica.



La determinazione delle concentrazioni di  $\epsilon$ -caprolattame nell'aria degli ambienti di lavoro è importantissima, sia per il vasto impiego industriale di questa sostanza, sia per le caratteristiche tossicologiche del prodotto.

La sostanza può penetrare attraverso le vie respiratorie nell'organismo, in virtù della sua alta solubilità in acqua, del suo basso punto di fusione, della sua elevata volatilità.

È stato trovato sperimentalmente [2] che molti composti organici contenenti la struttura di risonanza di tipo ammidico, posseggono la stessa attività biochimica del gruppo —CNS. La presenza del momento di dipolo nella molecola dei lattami sembra avere un ruolo fondamentale nel determinare l'attività convulsiva e la tossicità del prodotto.

È stato osservato sperimentalmente [3] che, se si fa inalare a dei topolini bianchi dell'aria inquinata appositamente di  $\epsilon$ -caprolattame, la LD<sub>50</sub> è di 0.45 mg/l di aria inspirata. Concentrazioni di 0.30 mg di  $\epsilon$ -caprolattame per litro di aria inspirata non producevano alcuna intossicazione. L' $\epsilon$ -caprolattame aumentava l'irritabilità del sistema nervoso centrale.

Polushkin [4] trovò che la  $LD_{50}$  dell' $\epsilon$ -caprolattame somministrata a topolini bianchi per via intraperitoneale è di 50 mg/kg. Dosi tossiche di  $\epsilon$ -caprolattame procuravano nelle rane, topolini e conigli dispnea e spasmi epilettici. Trovò ancora che nei cani, l' $\epsilon$ -caprolattame, somministrato per via andovenosa, in dosi di 2 mg/kg, ha un effetto ipertensivo, mentre in dosi di 10 mg/kg è ipotensivo.

Khadzhieva [5], facendo inalare a ratti in stato di gravidanza, l' $\epsilon$ -caprolattame in concentrazioni comprese tra 50 e 120 mg per  $m^3$  di aria, osservava una diminuzione della fecondità e delle nascite, con un aumento percentuale di morte tra gli embrioni tra il primo e secondo stadio critico della gravidanza. L' $\epsilon$ -caprolattame nell'aria in concentrazione superiore a 500 mg/ $m^3$ , provocava l'interruzione della gravidanza; causava la morte prenatale degli embrioni e provocava ipotrofie e nascite premature.

Bashirov [6] afferma nella sua relazione del 1964 che studi clinici su lavoratori di un impianto di  $\epsilon$ -caprolattame in URSS, esposti a vapori di  $\epsilon$ -caprolattame, misero in evidenza dei danni provocati al fegato, osservandosi una diminuita capacità di quest'organo di sintetizzare acido ippurico, un aumento di escrezione di urobilina ed una diminuzione di concentrazione della protrombina.

Gli effetti sulla pressione arteriosa e sul sistema cardiaco furono ritenuti secondari. Le variazioni elettrocardiografiche manifestate nelle persone in esame furono considerate dall'A. come causate principalmente da fattori extra-cardiaci.

Nei reni vennero osservati anche disturbi delle funzioni di adattamento.

Secondo l'A., i disturbi delle condizioni funzionali degli organi parenchimatici nei lavoratori di impianti di produzione di  $\epsilon$ -caprolattame sono causati dall'effetto tossico diretto dell' $\epsilon$ -caprolattame e dall'azione riflessa sulla parte del sistema nervoso centrale.

Infine, vengono riportate alcune analisi cliniche di lavoratori che vengono a contatto con  $\epsilon$ -caprolattame e prodotti utilizzati per la sua sintesi [7].

Osservando il pH della superficie della pelle e le funzioni di respirazione, gli AA. trovarono variazioni premature sia funzionali che biochimiche della pelle. Su 453 lavoratori esaminati furono riscontrati le seguenti malattie: epidermiti (151 casi), dermatiti (21 casi), eczema (8 casi), orticaria (3 casi).

Esaminando la sensibilizzazione della pelle all' $\epsilon$ -caprolattame mediante test particolari della pelle si è dimostrato che il 25,3 % delle persone avevano un'eccresciuta sensibilizzazione per la sostanza.

Le malattie professionali della pelle, furono comunque rapidamente ridotte mediante misure profilattiche.

Le conoscenze sulla tossicità del caprolattame acquisite negli anni più recenti, ci impongono quindi di ricercare soluzioni analitiche semplici,

riproducibili e molto sensibili per rilevare in maniera corretta tracce di caprolattame.

Le dispersioni del prodotto nell'aria si possono verificare nelle fasi di stoccaggio e di movimentazione del caprolattame allo stato solido.

Il livello di rischio minimo (MAC) proposto dagli igienisti americani per il caprolattame è di  $1 \text{ mg/m}^3$  di aria. Il rilevamento di una quantità così bassa del prodotto è stato affrontato con metodi chimici tradizionali, con metodi chimico-fisici e per via gas cromatografica.

#### TECNICA DI CAMPIONAMENTO

Il campionamento dell'aria viene eseguito mediante 2 assorbitori a setto poroso posti in serie, contenenti ciascuno 50 cc di  $\text{H}_2\text{O}$  distillata. L'aria viene fatta passare attraverso gli assorbitori, mediante una pompa aspirante collocata secondo lo schema (assorbitori - pompa - contatore) con un flusso di 1 litro/minuto.

#### METODO GAS CROMATOGRAFICO

Il metodo gas cromatografico si adatta bene al nostro scopo, per la determinazione di concentrazioni medie giornaliere, ma non ci permette di determinare la presenza di caprolattame in aria in campioni istantanei a meno di concentrare la soluzione assorbente. Infatti per la determinazione di concentrazioni di caprolattame medie durante le 24 ore si assorbono 1300-1500 litri di aria.

Supponendo che nell'aria in esame sia contenuta una concentrazione di caprolattame di  $1 \text{ mg/m}^3$ , durante le 24 ore del prelievo, rimarrebbero assorbiti negli assorbitori circa 1,5 mg di caprolattame. Questa concentrazione ( $1,5 \text{ mg caprolattame}/100 \text{ cc H}_2\text{O}$ ) è facilmente, distintamente determinabile (Fig. 1, 2, 3) (linearità della curva di taratura e ripetibilità delle misure).

#### *Parte sperimentale*

Apparecchiatura: Gas cromatografo Fractovap mod. 3400T con rivelatore a ionizzazione di fiamma.

Colonna usata:  $1,5 \text{ m} \times 4,0 \text{ mm}$  di acciaio inossidabile riempita con carbowax 20 M al 20 % (P/P) su chromosorb W (a granulometria 150-175 $\mu$ ) lavato con acidi e trattato con dimetildiclorosilano.

Temperatura della colonna: 200 °C.

Temperatura dell'evaporatore: 200 °C.

Flusso del gas di trasporto:  $1 \text{ kg/cm}^3$  di  $\text{N}_2$  puro per gas cromatografia.

Flusso di idrogeno:  $0,6 \text{ kg/cm}^3$  puro per gas cromatografia.

Flusso di aria:  $1,5 \text{ kg/cm}^3$  purissima.

Registratore: Speedomax XL 681 della Ditta Leeds e Northrup, 2 mV di fondo scala, velocità della carta 30 cm/h.

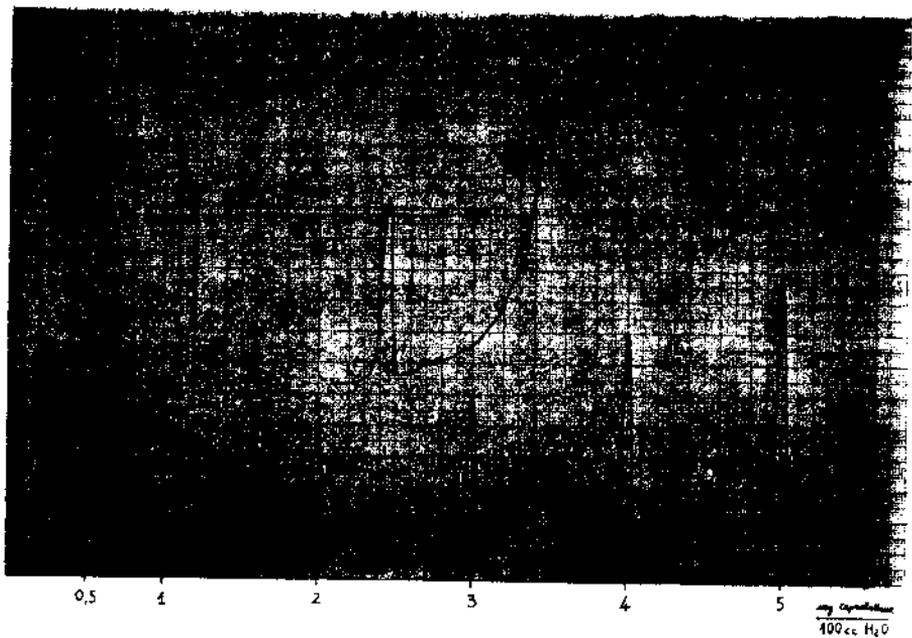


Fig. 1. — Cromatogramma dell' $\epsilon$ -caprolattame a diverse concentrazioni in  $H_2O$

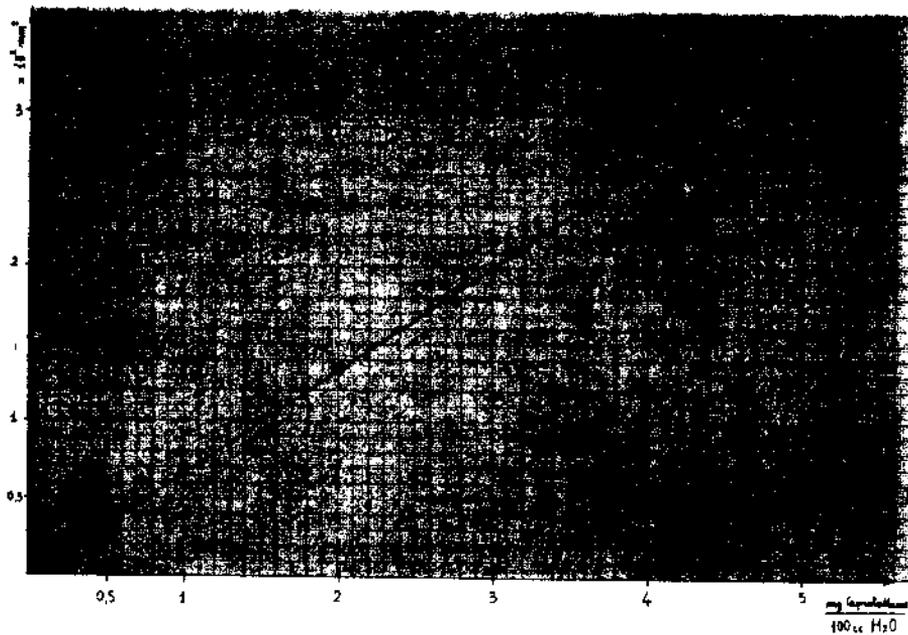


Fig. 2. — Curva di taratura delle concentrazioni di  $\epsilon$ -caprolattame in relazione con le superfici dei picchi.

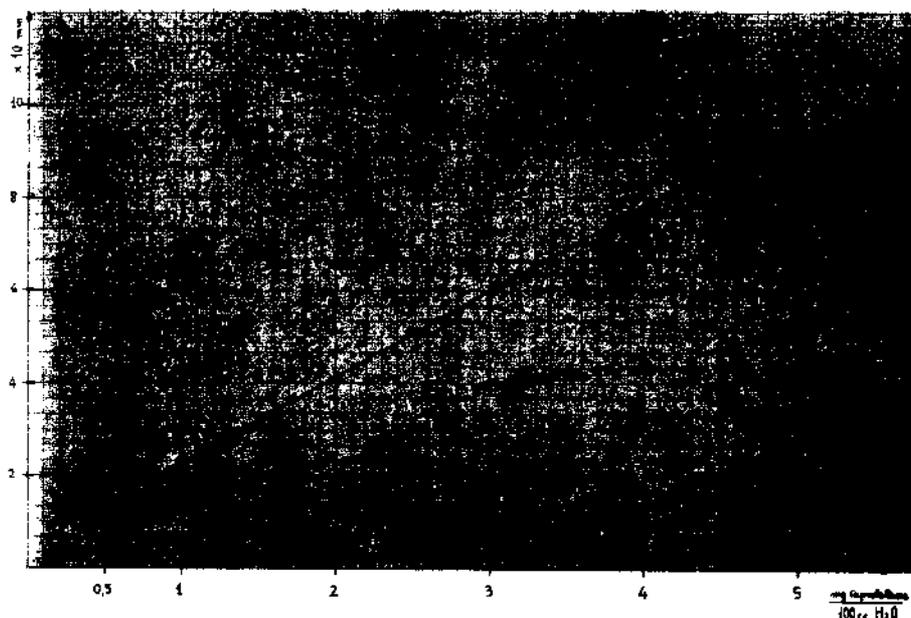


Fig. 3. — Curva di taratura delle concentrazioni di  $\epsilon$ -caprolattame in relazione con le altezze dei picchi.

Quantità di campione: 1,5  $\mu$ l iniettato con siringa Hamilton da 5  $\mu$ l.

Le aree dei picchi vengono calcolate moltiplicando le altezze per la larghezza a metà altezza.

Tempo di ritenzione del caprolattame: 8 min e 30 sec.

Identificazione del componente: l'identificazione qualitativa e quantitativa del caprolattame viene effettuata partendo da soluzioni a concentrazioni note e crescenti.

#### METODO SPETTROFOTOMETRICO

Il metodo consiste nella trasformazione dell'azoto organico in azoto inorganico, e, mediante Kjeldahl, l' $\text{NH}_3$  prodottasi, viene liberata dalla soluzione acida con l'aggiunta di una base forte.

Il metodo analitico è molto laborioso e richiede tempi lunghi, ma i risultati sono estremamente soddisfacenti pur non permettendoci ancora di determinare il caprolattame in campioni istantanei, a meno di eseguire concentrazioni della soluzione assorbente.

Di solito il prelievo istantaneo ha la durata di 20–30 min. Durante questo tempo vengono assorbiti, con la tecnica di campionamento descritto, 20–30 l di aria.

Per concentrazione di caprolattame pari ad 1  $\text{mg}/\text{m}^3$  di aria, rimangono assorbite nei 100 ml di  $\text{H}_2\text{O}$  0,020–0,030 mg di caprolattame.

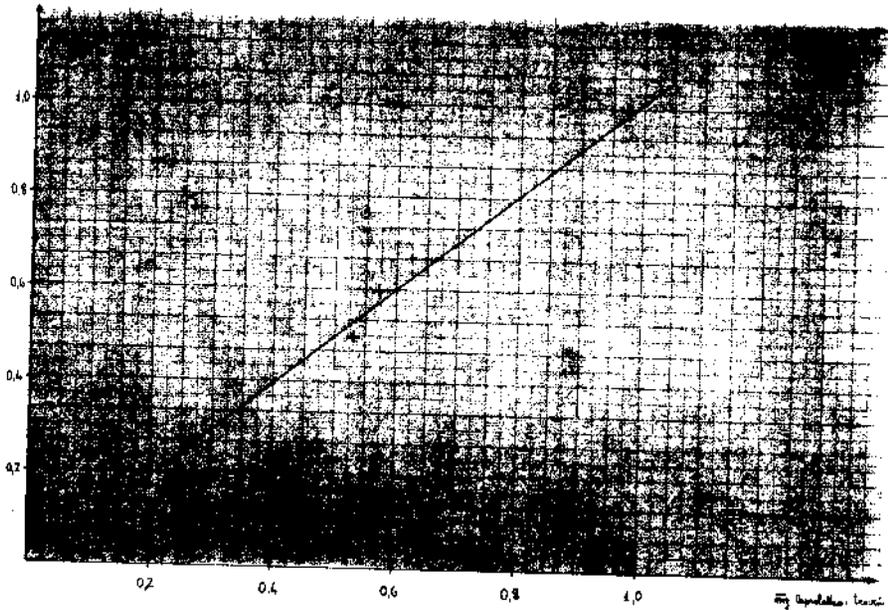


Fig. 4. — Curva di taratura delle concentrazioni di  $\epsilon$ -caprolattame trovate in dipendenze delle concentrazioni di  $\epsilon$ -caprolattame analizzate con il metodo spettrofotometrico (azoto organico trasformato in azoto ammoniacale).

Come si può vedere dalla Fig. 4 e dalla Tab. 1, basta concentrare la soluzione assorbente del 50 % per rientrare nella curva di taratura ricavata, partendo da soluzioni a concentrazioni note di caprolattame.

TABELLA 1

Quadro riassuntivo per la elaborazione dei dati riportati nella curva di taratura di Fig. 4

mg caprolattame 100ml H <sub>2</sub> O analizzati	mg caprolattame trovati come NH <sub>3</sub>					mg caprolattame trovati come caprolattame					mg caprolattame trovato valore medio
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	
1,00	0,137	0,164	0,178	0,136	0,129	0,91	1,09	1,18	0,90	0,86	0,98
0,60	0,075	0,098	0,101	0,080	0,079	0,50	0,65	0,67	0,53	0,52	0,57
0,50	0,056	0,068	0,082	0,078	0,073	0,37	0,45	0,54	0,52	0,48	0,53
0,10	0,025	0,019	0,023	0,017	0,014	0,16	0,13	0,15	0,11	0,09	0,13
0,05	0,0062	0,0085	0,009	0,058	0,0092	0,04	0,056	0,06	0,038	0,06	0,05

$$\text{mg NH}_3 \times \frac{113}{17} = \text{mg caprolattame.}$$

### Parte sperimentale

100 ml di soluzione di caprolattame + 50 ml di  $H_2SO_4$  concentrato vengono sottoposti ad operazione di disgregazione in presenza di 10 mg di selenio.

Dopo disgregazione all'ebollizione per 1 h, la soluzione viene raffreddata, diluita e sottoposta a Kjeldahl, dopo essere stata alcalinizzata mediante aggiunta di soda al 50 %.

Vengono raccolti 200 ml di distillato, contenente  $NH_3$  liberata dall'aggiunta della soda.

Su 100 ml viene eseguito il saggio per la determinazione dell' $NH_3$  mediante reazione di Nessler e successiva lettura spettrofotometrica con apparecchio Beckman DU-2 alla lunghezza d'onda  $\lambda = 425 \text{ m}\mu$ .

Mediante semplici calcoli si risale dalla concentrazione di  $NH_3$  a quella di caprolattame assorbito nei 100 ml di  $H_2O$ .

La prova in bianco viene eseguita utilizzando  $H_2O$  distillata, nella quale vengono eseguite le reazioni di disgregazione e la successiva distillazione.

Reattivi:  $H_2SO_4$  R.P. concentrato; NaOH soluzione 50 %; Selenio Carlo Erba.

Apparecchiature: Kjeldahl; Spettrofotometro Beckman DU-2.

### METODO PER LA SPETTROFOTOMETRIA I.R.

Sono state fatte delle prove con soluzione a concentrazioni note di caprolattame in cloroformio anidro. Il metodo pur valido, perché notevolmente ripetibile e lineare, si è rilevato di scarsa applicazione, a causa della insufficiente sensibilità. Infatti la quantità di caprolattame rivelabile col metodo I.R., a meno di operazioni di concentrazione, è di 10 mg/100 ml di soluzione assorbente. Tale limite è lontano dalle nostre esigenze analitiche.

### CONCLUSIONI

Per la nostra esperienza riteniamo di non poter utilizzare il metodo I.R., perché non ci dà sensibilità sufficiente per i nostri scopi.

Il metodo secondo Kjeldahl ha un'ottima sensibilità, ma le molte manipolazioni analitiche necessarie, lo rendono molto delicato e si tende ad ottenere risultati poco riproducibili.

Siamo del parere di utilizzare il metodo gas cromatografico, perché è molto rapido e di sicura riproducibilità anche se di sensibilità relativamente più bassa. Si possono ottenere comunque sensibilità più elevate usando tecniche di prelievo su scala micro, oppure concentrando opportunamente le soluzioni prima delle determinazioni gas cromatografiche.

**Riassunto.** — Il problema dell'igiene ambientale negli impianti di produzione di  $\epsilon$ -caprolattame è molto importante; l'inquinamento dell'aria negli ambienti di lavoro si verifica durante il trasporto, la manipolazione e la spedizione del prodotto.

In questa relazione vengono ampiamente descritte le proprietà tossiche ed irritanti del prodotto e vengono esaminati tre metodi da noi messi a punto per la sua determinazione analitica in tracce: un metodo gas cromatografico, un metodo spettrofotometrico ed uno di spettrofotometria I.R.

**Summary** (*Analytical methods for sampling and tracing  $\epsilon$ -caprolactam monomer in the air*). — The problem of hygiene in the production of  $\epsilon$ -caprolactam is very important; pollution of work room air is possible when the substance is stored, transported or packed in bags.

In this work toxic and irritant properties of  $\epsilon$ -caprolactam are described. Infrared spectroscopic, gas chromatographic and spectrophotometric methods used by us, for the determination of  $\epsilon$ -caprolactam traces, are also described.

#### BIBLIOGRAFIA

1. DONATI, I., G. SIOLI & M. TAVERNA. 1968. Caprolattame da toluene: Processo Snia Viscosa. *Chim. Ind.* **50**, 9: 997-1001.
2. LIEN, E. J. & LIEN & TONG. 1971. Central nervous system activities of thiolactams and lactams. Structure-activity correlations. *J. Med. Chem.* **14**, 9: 846-848.
3. LOMONOVA, G. V. 1966. Toxicity of caprolactam. *Gig. Tr. Prof. Zabol*, **10**, 10: 54-57.
4. POLUSHKIN, B. V. 1964. Toxicology and pharmacology of caprolactam. *Farmakol. Toksikol.* **27**, 2: 234-238.
5. KHADZHIEVA, E. D. (Obl. Inst. Akush Ginekol, Moscow). 1969. Effect of caprolactam on the reproductive function of rats. *Gig. Sanit.* **34**, 7: 25-28.
6. BASHIROV, A. A. (Inst. Ind. Hyz, Kiev). 1964. Functional condition of the parenchymatous organs of workers in the kapron industry. *Gig. Sanit.* **29**, 4: 42-46.
7. ANTON'EV, A. A. & B. S. GERASIMOV (Klin. Med. Moscow). 1971. Occupational diseases of the skin in the production of caprolactam. **49**, 3: 116-121.

# Determinazione gascromatografica del bifenile e del 2-fenilfenolo nell'aria ambientale delle sale tintoria dell'industria tessile

V. RIMATORI, G. CARELLI e B. SPERDUTO  
con la collaborazione tecnica di R. MARSILI

*Istituto di Medicina del Lavoro, Università Cattolica del S. Cuore, Roma*

## INTRODUZIONE

Il bifenile ed il 2-fenilfenolo vengono impiegati nell'industria tessile nella tintura delle pezze di misto lana-poliestere per ovviare alle conseguenze dovute alle differenti condizioni tintoriali richieste dalle due fibre.

Infatti mentre nel caso della miscela di lana con fibra acrilica non esistono problemi in quanto ambedue le fibre richiedono condizioni di tintura simili, con l'uso del poliestere sono sorti seri problemi in quanto le sue condizioni ideali di tintura richiedono temperature e pressioni elevate con gravi conseguenze per la lana che non resiste a simili trattamenti. Per evitare alla lana trattamenti drastici si è ricorso a particolari prodotti chimici, chiamati *carriers*, già utilizzati nelle prime tinture del poliestere. Tali *carriers* facilitano la penetrazione dei coloranti nelle fibre. Essi sono costituiti, per lo più, da miscele di prodotti della serie aromatica contenenti uno o due anelli benzenici e possono essere eteri, derivati del fenolo o derivati del benzene, oppure possono contenere funzioni alcoliche, carboniliche, carbossiliche o carbossiliche esterificate.

Sul meccanismo di azione dei *carriers* esiste tutta una serie di teorie; quella più accettata è la seguente: il *carrier*, una volta assorbito, allenta la struttura interna della fibra poliestere idrofuga in modo da consentire una più rapida penetrazione del colorante nell'interno della fibra stessa.

Scopo del presente lavoro è la messa a punto di un metodo di captazione e successiva analisi gascromatografica del bifenile e del 2-fenilfenolo nell'aria ambientale delle sale tintoria. A tutt'oggi i dati riguardanti metodiche analitiche per il campionamento e l'analisi di tali inquinanti nell'aria [1] sono

100 litri di aria ad un flusso di circa 1 l/min. Successivamente in provetta da 10 ml a chiusura ermetica il Porapak Q viene estratto con 2 ml di una miscela cicloesano-metilacetato 80 : 20. Nell'*impinger* vengono ugualmente introdotti 2 ml della stessa miscela per lavarne le pareti interne. Dopo 30 minuti si inietta in gascromatografo 1  $\mu$ l delle soluzioni così ottenute.

Nella Tab. 2 vengono mostrati i risultati relativi alle quantità recuperate dalle prove di estrazione del tubicino, dal lavaggio dello *impinger* ed il recupero totale.

Si nota quindi che se c'è una quantità adsorbita irreversibilmente su Porapak Q essa è tanto piccola da non essere significativa ed è tale quindi da rientrare negli errori sperimentali.

TABELLA 2

**Prove di captazione dopo passaggio di 100 l di aria ad un flusso di 1 l/min**

Quantità depositata nell' <i>impinger</i> in $\mu$ g		Quantità recuperata dal tubicino in %		Quantità recuperata nell' <i>impinger</i> in %		RECUPERO TOTALE in %	
Bifenile	2-Fenil-fenolo	Bifenile	2-Fenil-fenolo	Bifenile	2-Fenil-fenolo	Bifenile	2-Fenil-fenolo
200	200	90	83	10	15	100	98
100	100	100	90	0	8	100	98
50	50	100	87	0	12	100	99
25	25	94	57	4	42	98	99
10	10	98	75	2	25	100	100
5	5	98	60	0	37	98	97

*Prove di estrazione*

Per il recupero del bifenile e del 2-fenilfenolo dal Porapak Q non si è ricorsi ad una tecnica di eluizione, per evitare una eccessiva diluizione del campione, ma si è dimostrato che una sola estrazione riesce ad asportare completamente le due sostanze dall'adsorbente o per lo meno la quantità rimasta è trascurabile. In particolare i 150 mg di adsorbente vengono versati in una provetta a chiusura ermetica in cui vengono aggiunti 2 ml di solvente. La provetta è posta in bagno termostatico a 25°C sotto agitazione. L'estrazione è molto rapida ed è completa in meno di 30 minuti. Per la scelta dell'estraente sono stati presi in esame diversi solventi, tra quelli aventi maggiore affinità possibile con le sostanze da estrarre e tali da non dare interferenze nella successiva analisi gascromatografica.

Nella Tab. 3 vengono illustrate le caratteristiche di tre di essi, da soli o in miscela. Il solvente che ha i migliori requisiti richiesti è la miscela cicloesano-metilacetato 80 : 20.

TABELLA 3

**Recupero in % di 200 µg di bifenile e 2-fenilfenolo da 150 mg di Porapak Q con 2 ml di diverse miscele di solventi**

Cicloesano	Metilacetato	Benzene	Bifenile %	2-Fenilfenolo %
100	—	—	91	71
95	5	—	95	82
90	10	—	97	95
80	20	—	99	99
—	100	—	100	100
90	—	10	95	83
80	—	20	100	95

#### *Metodo di analisi*

I liquidi di estrazione sono stati analizzati mediante gascromatografia. Per l'analisi si è utilizzata una colonna di 1,8 m da 1/8" riempita con apiezon L al 3 %, acido fosforico all'1 %, Carbowax 20 M al 2 ‰ supportati su Chromosorb W HP 80-100 mesh. Le condizioni operative sono le seguenti: temperatura della colonna 160 °C, flusso del gas di trasporto (azoto UPP) 20 ml/min. I tempi di ritenzione sono per il bifenile e per il 2-fenilfenolo rispettivamente di 8 e 14 min circa. Limite di rivelabilità: 0,2 ng di bifenile e 0,4 ng di 2-fenilfenolo.

Si è utilizzata come confronto una colonna di 2 m da 1/4" riempita con SE 30 all'1 % supportato su Chromosorb G AW - DMLS 80-100 mesh. Le condizioni operative sono le seguenti: temperatura della colonna 100 °C, flusso del gas di trasporto 30 ml/min. I tempi di ritenzione sono per il bifenile e per il 2-fenilfenolo rispettivamente 9 e 21 min circa. Si è utilizzata inoltre una terza colonna di 3 m, da 1/8" riempita con apiezon L al 12 % supportato su Chromosorb W HP 80-100 mesh. Temperatura della colonna 180 °C, flusso del gas di trasporto 40 ml/min. I tempi di ritenzione sono per il bifenile 13 min circa e per il 2-fenilfenolo 20 min circa.

A titolo di esempio si riporta in Fig. 1 un gascromatogramma relativo ad una soluzione standard di bifenile e 2-fenilfenolo.

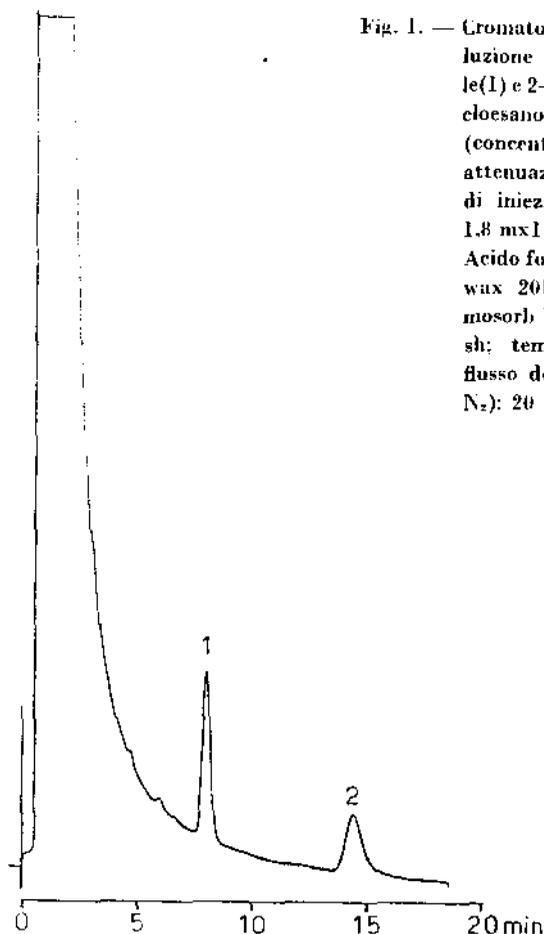


Fig. 1. — Cromatogramma di una soluzione standard di bifenile(1) e 2-fenilfenolo(2) in cicloesano-metilacetato 80:20 (concentrazione 5 µg/ml; attenuazione  $1 \times 4$ ; volume di iniezione: 1 µl; colonna: 1.8 mx1/8" Apiezon L 3% Acido fosforico 1 % Carbowax 20M 2 % su Chromosorb W HP 80-100 mesh; temperatura: 160 °C; flusso del gas di trasporto  $N_2$ : 20 ml/min).

#### *Apparecchiature e materiale*

Gascromatografo Hewlett-Packard mod. 5700 A con rivelatore a ionizzatore di fiamma.

Registratore potenziometrico Hewlett-Packard mod. 7123 B.

Gascromatografo Perkin-Elmer mod. 900 con rivelatore a ionizzazione di fiamma.

Termostato ad agitazione Köttermann.

Poropak Q 80-100 mesh della Waters Associated, lavato con acetone e seccato sotto flusso di azoto a 200 °C per due ore.

Cicloesano RP-Carlo Erba; Metilacetato R-Carlo Erba; Benzene RP-Carlo Erba; Bifenile - Merck; 2-fenilfenolo - Merck; Apiezon L - Applied Science Laboratories Inc; SE 30 - Carlo Erba; acido fosforico - Carlo Erba; Chromosorb W HP 80-100 mesh - Carlo Erba; Chromosorb AW<sub>1</sub> - DMLS 80-100 mesh - Carlo Erba; Carbowax 20 M - Carlo Erba.

## RISULTATI E CONCLUSIONI

Il metodo descritto risulta applicabile all'ambiente di lavoro delle sale tintoria nell'industria tessile. Le prove effettuate in laboratorio hanno dimostrato che 150 mg di adsorbente sono sufficienti a trattenere quantità di 20 mg di bifenile e quantità superiori ai 10 mg di 2-fenilfenolo. Considerando che il TLV (Threshold Limit Values) riportato nelle tabelle degli Igienisti Industriali Americani per l'anno 1975 è  $1 \text{ mg/m}^3$  per il bifenile e considerando inoltre di effettuare prelievi di 10-100 litri di aria, il tubicino è sicuramente efficace. Non viene riportato il TLV per il 2-fenilfenolo perché non assegnato né dagli Igienisti Industriali Americani né presente nelle tabelle di rischio di altri paesi.

Negli ambienti di lavoro si campionano volumi variabili di aria in funzione della quantità di inquinanti che ci si aspetta. In particolare un'indagine preliminare può orientare verso il volume ottimale di aria da aspirare, che può variare da un minimo di pochi litri a 100 litri per il centro ambiente. Tale volume, considerando la sensibilità del metodo permette di apprezzare valori di  $10 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  che corrispondono per il bifenile ad 1/100 del TLV.

Diamo inoltre un breve cenno sulla stabilità dei campioni prelevati. Alcuni tubicini caricati con quantità variabili di bifenile e di 2-fenilfenolo, conservati al buio ed a temperatura ambiente, per 15 giorni, hanno dato un recupero quantitativo.

Il metodo descritto è stato utilizzato in indagini ambientali durante le quali venivano impiegati *carriers* diversi. Ad esempio, mentre veniva utilizzato un *carrier* a base di bifenile e 2-fenilfenolo, sono state riscontrate concentrazioni variabili da 0,40 a  $4,60 \text{ mg/m}^3$  di bifenile e da circa 0,01 a  $0,70 \text{ mg/m}^3$  di 2-fenilfenolo. Durante l'apertura delle vasche per i campionamenti delle pezze, operazione che dura pochi minuti, si sono riscontrati valori di punta di 6,10 e  $1,45 \text{ mg/m}^3$  di bifenile e di 2-fenilfenolo rispettivamente, mentre in corrispondenza degli addetti alla preparazione del *carrier* valori di 1,70 e  $0,15 \text{ mg/m}^3$  di bifenile e 2-fenilfenolo.

Gli AA. ringraziano il Dr. A. Altieri per la collaborazione nella realizzazione del sistema di campionamento.

**Riassunto.** — Viene riportata una metodica di campionamento su Porapak Q e successiva analisi gascromatografica del bifenile e 2-fenilfenolo previa estrazione dell'adsorbente con una miscela di solventi (cicloesano - metile acetato 80 : 20). Vengono descritte prove di spostamento e di trattenimento a vari flussi, di recupero di quantità note e di stabilità del campione. La saturazione per i due inquinanti in miscela è risultata essere di circa 130

mg/g di bifenile e 100 mg/g di 2-fenilfenolo. La metodica descritta è stata applicata con buoni risultati all'analisi dell'aria dell'ambiente di lavoro in esame.

**Summary** (*Gaschromatographic analysis of biphenyl and 2-phenylphenol present in the environmental air of the dyeing plant rooms of the textile industry*).

— A report is made on a method of sampling and analysis of biphenyl and 2-phenylphenol which are present in the environmental air of the dyeing plant rooms of the textile industry.

The sampling is carried out by filtering environmental air through small pipes containing two layers of Porapak Q 80-100 mesh, the first one of 150 mg for the analysis and the other, of 50 mg, for the control, with a flux of about 1 l/min.

The report includes the description of some tests concerning shifting and displacement with various fluxes, as well as the recovery of known quantities and the stability of the sampling. The saturation for the mixture of the two pollutants was about 130 mg/g of biphenyl and more than 100 mg/g of 2-phenylphenol.

The gaschromatographic analysis was carried out on 2 ml of cyclohexane: methylacetate 80:20 by which was obtained the absorbent used for the sampling.

An analytical column was used with 3 % Apiezon L, 1 % phosphoric acid, 2 % Carbowax 20 M on Chromosorb W HP 80-100 mesh.

These results were also confirmed by other two reference columns. This method was applied successfully to the analysis of the air of the work environment under examination.

#### BIBLIOGRAFIA

1. WELLS, A. W., S. M. NORMAN & E. P. ATROPS. 1963. Measurement of biphenyl vapor. *J. Gas Chromatogr.* **1**: 19-20.
2. GUNTHER, F. A., R. C. BLINN & J. H. BARKLEY. 1963. Procedure for routine determination of biphenyl and o-phenylphenol on and in citrus fruit. *Analyst.* **88**: 36-42.
3. RAJZMAN, A. 1963. The quantitative micro-determination of biphenyl in citrus fruit. *Analyst.* **88**: 117-124.
4. GUNTHER, F. A. & D. E. OTT. 1966. Rapid automated determination of biphenyl in citrus fruit rind. *Analyst.* **91**: 475-481.
5. WESTÖÖ, G. 1969. Determination of biphenyl in citrus fruits. *Analyst* **94**: 406-409.
6. RAJZMAN, A. 1970. A colorimetric method for the micro determination of 2-phenylphenol. *Analyst.* **95**: 490-497.
7. COTTA RAMUSINO, F. & A. STACCHINI. 1965. Determinazione spettrofluorimetrica dell'ortofenilfenolo negli agrumi. *Boll. Lab. Chim. Pror.* **16**: 551-557.

8. **BERNAERT, H.** 1973. Determination of biphenyl and 2-phenylphenol in citrus fruits by gas chromatography. *J. Chromatogr.* **77**: 331-338.
9. **MORRES, P.** 1973. Determination of biphenyl and 2-phenylphenol in the peel of citrus fruit by gas chromatography. *J. Ass. Pub. Anal.* **11**: 44-46.
10. **WILDANGER, W. A.** 1973. Separation of some food preservatives by high-pressure liquid chromatography. *Chromatographia.* **6**: 381-383.
11. **HERMAN, T. S.** 1968. Determination of traces of indole and 2-phenylphenol by direct aqueous-injection gas chromatography. *Anal. Chem.* **40**: 1573-1576.
12. **HITES, R. A.** 1973. Analysis of trace lipophilic organic compounds in New England rivers. *J. Chromatogr. Sci.* **11**: 570-574.

## **Determinazione dei plastificanti fosfororganici e dei solventi nell'aria ambientale dell'industria calzaturiera**

M. BERLINCIONI, L. SIGNORELLI, F. MARTELLINI, P. BATTINI, F. MANTELLI,  
P. L. FAROLFI, F. BACHERINI e L. TARABUSI

*Laboratorio Chimico Provinciale, Settore Igiene Industriale, Firenze.*

### *Premessa*

A seguito di numerosi casi di polinevrite riscontrati nei lavoratori calzaturieri del comune di Lastra a Signa, l'Amm.ne comunale in collaborazione con l'Amm.ne Prov.le di Firenze, la Regione Toscana e le Organizzazioni Sindacali, ha eseguito interventi per la prevenzione, cura e riabilitazione degli stessi lavoratori. Riteniamo utile descrivere come il settore igiene industriale del Laboratorio Chimico Provinciale di Firenze ha affrontato problemi dell'ambiente di lavoro in relazione alle materie prime usate, ai sistemi di lavorazione e in particolar modo alle condizioni ambientali caratteristiche dei laboratori calzaturieri artigiani. L'intervento ha interessato 25 laboratori artigianali per un totale di circa 300 lavoratori. Sono state anche eseguite indagini in abitazioni civili per individuare l'esposizione al rischio dei lavoratori a domicilio. Nei laboratori calzaturieri in oggetto sono stati messi in evidenza vari fattori di nocività, tra i quali esalazioni di solventi, contatto con collanti, rumorosità, polverosità e cattive condizioni microclimatiche. Poiché le cause della polinevrite, come indicato da molti autori [1-12], sono da ricercare sia nei plastificanti (in particolare il tricresilfosfato) che nei solventi organici, i nostri interventi strumentali sono stati appunto rivolti al controllo dei collanti e solventi presenti negli ambienti di lavoro. Siamo convinti tuttavia che le cattive condizioni microclimatiche, la polverosità e gli altri fattori di disturbo, non controllati, contribuiscono con azione sinergica ad aggravare il fattore rischio.

### *Plasticizzanti*

Queste sostanze contenute nei mastici anche in basse percentuali (1-2 %), hanno la funzione di modificare le caratteristiche fisiche delle resine. In particolare migliorano l'elasticità, la flessibilità e la distensibilità delle re-

sine stesse. Non vogliamo rifare la storia dell'intossicazione causata da uno dei più noti plastificanti (il tricresilfosfato) già largamente pubblicata da autori italiani e stranieri, è tuttavia importante ricordare le sue caratteristiche fisico-chimiche. Il prodotto commerciale è un liquido oleoso costituito da una miscelanza di 3 isomeri orto, meta e para. Punto di ebollizione 260 °C. insolubile in acqua ma solubile nei grassi e nei solventi organici [13, 14]. Nelle lavorazioni calzaturiere e in particolare in quelle a carattere artigianale, l'azione tossica si esplica essenzialmente per contatto. Pertanto maggiori sono le occasioni di manipolazione di oggetti immasticiati e maggiori sono i rischi di assimilazione dei plastificanti. Anche se meno conosciuti, sono usati come plastificanti altri derivati fosfo-organici: il tricloro-etil-fosfato, il trioptil-fosfato, il trifenil-fosfato, il difenil-cresil-fosfato, il duetilesildifenilfosfato etc. La tossicità di questi prodotti è tuttavia minore di quella del tricresilfosfato. In questi ultimi anni l'industria dei collanti sembra orientata sull'impiego di plasticizzanti derivati dall'acido ftalico.

L'indagine eseguita dal Laboratorio prevede l'estrazione dei plastificanti fosfo-organici dai collanti, secondo le metodiche indicate dalla Clinica del lavoro dell'Università di Milano [2]. Tuttavia dopo il dosaggio del fosforo e dei gruppi cresolici, come descritto dal metodo di cui sopra, sono state eseguite analisi cromatografiche su strato sottile per il riconoscimento degli esteri dell'acido fosforico. Sempre per il riconoscimento degli esteri fosforici sopra indicati sono state eseguite analisi spettrofotometriche e gascromatografiche. Le ragioni che ci hanno spinto ad eseguire non solo il riconoscimento di gruppi comuni ai vari plastificanti derivati dall'acido fosforico (fosforo e cresoli) ma anche alla individuazione della molecola fosfo-organica sono dovute alla differenza di tossicità che caratterizza i plastificanti sopra elencati.

### *Solventi*

Il Laboratorio Chimico Provinciale di Firenze si era già occupato nel 1964, di analisi di mastici per la tutela della salute dei lavoratori calzaturieri. In particolare, al fine di accertare la rispondenza dei requisiti richiesti dalla legge del 5-3-1963, n. 245 sulla limitazione del benzolo e dei suoi omologhi nelle attività lavorative, il Laboratorio fu impegnato in un vasto programma di controllo dei solventi dei mastici e nelle vernici impiegate nei calzaturifici. In tale occasione venne pubblicata una metodica di analisi gascromatografica a temperatura programmata con standard interno per il dosaggio del benzolo e omologhi [15]. In una seconda pubblicazione viene descritta la metodica di prelevamento con campionamenti istantanei in

recipienti di vetro e il dosaggio del benzolo, toluolo, trielina, acetato di etile e benzine leggere [16]. Anche in questa nuova indagine abbiamo controllato la idoneità dei mastici e solventi (prelevati nei calzaturifici di Malmantile) alla legge 5-3-1963, n. 245 sulla limitazione dell'impiego del benzolo e suoi omologhi nelle attività calzaturiere. Tuttavia il nostro obiettivo si è accentrato sulla ricerca dei solventi che possono essere causa di polinevriti. A tal fine abbiamo eseguito analisi (qualitative) dei solventi usati nei calzaturifici in oggetto. Abbiamo così potuto appurare con indagini eseguite su 54 campioni (di mastici diversi) che il contenuto dei solventi è costituito da miscele a varia composizione. In qualche caso il solvente è costituito da un solo componente, l'esano. Riportiamo l'elenco dei solventi individuati nei 54 campioni di mastice:

(A-B-C) - composti alifatici basso bollenti a catena lineare o ramificata come ad esempio pentani;

N-Esano, cicloesano, metilene cloruro, N-eptano, metiletilchetone, acetato di etile, benzolo, trielina, toluolo, xilolo.

La valutazione dell'esposizione dei lavoratori calzaturieri operanti in laboratori artigianali alla inalazione dei solventi organici deve tener conto della mobilità del lavoratore, il quale varia in maniera sistematica od occasionale, a seconda dei problemi lavorativi, la propria posizione. Inoltre a causa dell'uso contemporaneo di mastici a diversa composizione, in posizioni di lavoro non sempre fisse, difficilmente si stabiliscono condizioni di inquinamento omogenee all'interno degli ambienti di lavoro.

Abbiamo pertanto cercato di mettere a punto nuove metodiche che permettessero di seguire il lavoratore nelle diverse posizioni di lavoro. A tal fine ci siamo documentati sulla tecnica dei campionatori personali e sulle sostanze capaci di adsorbire solventi organici. Su questo argomento diversi autori [17-21], hanno mostrato come il carbone attivo sia la sostanza capace di adsorbire quantitativamente un gran numero di vapori organici compresi quelli contenuti nei mastici usati nei calzaturifici del comune di Lastra a Signa. Questi studi mettono in evidenza la variazione del potere adsorbente del carbone attivo a seconda della natura dei vapori organici, il totale di adsorbimento di questi ultimi con lavaggio in solfuro di carbonio e il definitivo dosaggio gascromatografico. Tuttavia i lavori sopra indicati descrivono le possibilità di applicazione della metodica senza affrontare le problematiche di intervento in relazione alla valutazione dell'esposizione dei lavoratori e pertanto al rischio. Ad esempio le pubblicazioni si riferiscono a prelevamenti in tempi brevi (massimo 10-15 min), carenti sono le indicazioni sull'esaurimento del potere adsorbente del carbone attivo rispetto ai tempi di prelevamento e poche le indicazioni sul potere di adsorbimento dei carboni attivi in commercio. Nel nostro caso,

per una migliore e corretta valutazione del rischio, si richiede l'impiego di prelevatori personali il cui funzionamento sia garantito per almeno un intero turno lavorativo. Infatti, come descritto in precedenza, campionamenti istantanei o della durata di pochi minuti non sono idonei a valutare l'esposizione alla inalazione di vapori organici da parte di lavoratori calzaturieri. Abbiamo pertanto studiato e realizzato, sempre con il sistema di adsorbimento su carbone attivo, di desorbimento con solfuro di carbonio e dosaggio gascromatografico, le condizioni di operatività per prelievi con tempi superiori alle 4 ore, in particolare, il dimensionamento degli strumenti, la velocità di aspirazione, il potere adsorbente del carbone attivo in relazione al tempo di adsorbimento, alla resa ed efficienza dei risultati ottenuti con tale applicazione. Tutte le prove sono state eseguite realizzando in apposita stanza concentrazioni note e costanti nel tempo di vapori di esano o di miscele di solventi. La strumentazione così definita è stata applicata nei calzaturifici nel comune di Lastra a Signa con risultati significativi. Prelevatori personali sono stati anche applicati a lavoratori a domicilio (sempre nel comune di Lastra a Signa) per una valutazione del rischio dei lavoratori a domicilio.

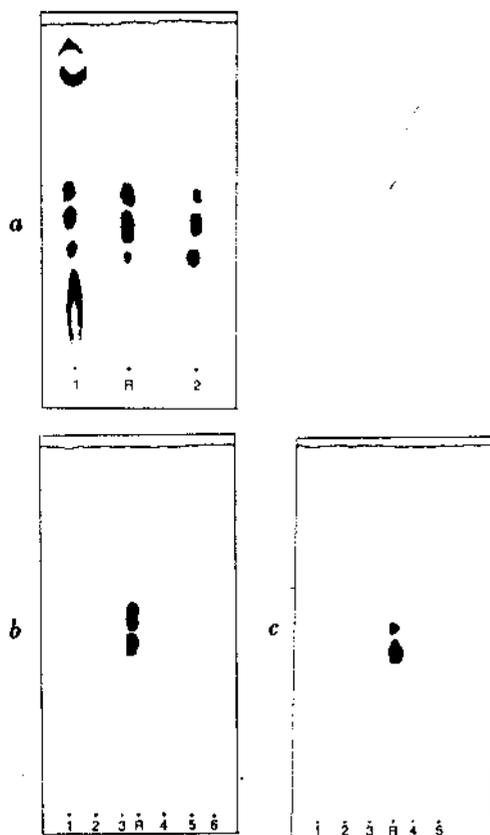
#### *Metodiche usate*

*Determinazione del fosforo* - Su tutti i campioni di mastice e collanti prelevati nei calzaturifici del comune di Lastra a Signa, è stata eseguita la determinazione del fosforo usando la metodica descritta dagli *Standards methods* per le acque di scarico [22]. Tale metodica prevede la digestione del campione tal quale con miscela solfonitrica fino a mineralizzazione. Successivamente, si procede al dosaggio spettrofotometrico del fosforo. Sui campioni di mastice, contenenti fosforo in quantità superiore allo 0,02 %, è stata eseguita l'estrazione (con esano) degli esteri fosforici [2].

Su tale estratto, dopo saponificazione, sono state eseguite le reazioni di riconoscimento del cresolo esterificato. Dei 54 campioni esaminati, 11 presentano un tenore di fosforo superiore allo 0,02 % ed alcuni di questi reazione cromatica dubbia per il cresolo esterificato. Pertanto, in considerazione del fatto che la presenza del fosforo nel campione di mastice può essere dovuta a composti diversi dai plastificanti fosfororganici e in conseguenza delle indecise reazioni cromatiche dei cresoli, abbiamo deciso di proseguire nelle indagini onde chiarire definitivamente la presenza dei plastificanti fosfororganici. A tale scopo, su 2 campioni di mastice esenti da fosfori e gruppi cresolici, è stato aggiunto tricresilfosfato commerciale in concentrazione dello 0,01 %. Questi campioni sono stati sottoposti alle analisi di cui sopra. Abbiamo così potuto controllare i metodi di analisi nel dosaggio quantitativo del fosforo e le reazioni cromatiche dei cresoli esterificati, net-

Fig. 1 — Rappresentazione della cromatografia su strato sottile per la ricerca dei plastificanti fosfororganici.

*a* — Analisi di un mastice in presenza di plastificanti fosfororganici.  
*b* e *c* — Analisi di un mastice in assenza di plastificanti fosfororganici.



tamente positive. L'estratto esanico dei campioni ora descritti, è stato poi sottoposto a cromatografia su strato sottile [23-26] per il riconoscimento dei plastificanti, esteri dell'acido fosforico. Come si può vedere dalla Fig. 1a lo sviluppo delle macchie giallo-arancio è dovuto alla presenza di esteri fosforici. In particolare al centro è stata posta una soluzione di riferimento con tricesilfosfato commerciale e ai lati l'estratto esanico dei mastici addizionati con lo 0,01 % di tricesilfosfato. Come si può notare, basse concentrazioni favoriscono la separazione dei tre isomeri presenti nel prodotto commerciale. Abbiamo anche eseguito cromatografie su strato sottile per il riconoscimento degli altri esteri fosforici usati come plastificanti. Tutti i campioni di mastice, prelevati nei calzaturifici del comune di Lastra a Signa con tenore di fosforo superiore allo 0,02 % (11 campioni su 54) sono stati sottoposti ad estrazione con esano e successivamente a cromatografia su strato sottile. Inoltre nessuno dei campioni esaminati ha messo in evidenza la presenza di plastificanti fosfororganici (Fig. 1b e 1c).

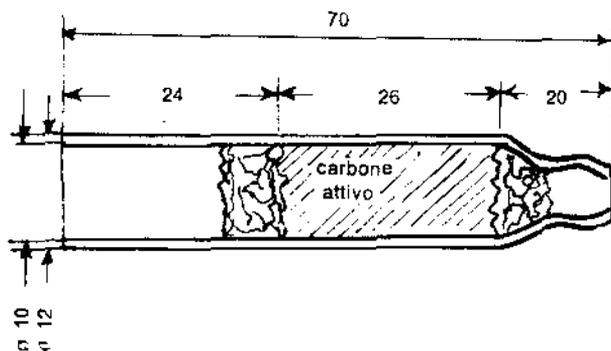


Fig. 2. — Dimensioni tubo di prelevamento.

**Solventi** — Sono indicate soltanto le strumentazioni di uso particolare per il prelevamento e il dosaggio dei solventi organici, tralasciando la descrizione di tutta l'attrezzatura generale del Laboratorio Chimico. Quest'ultima tuttavia deve essere considerata indispensabile per l'attuazione e definizione del lavoro.

**Gas-cromatografo con rivelatore ad ionizzazione di fiamma** provvisto di accessorio per la determinazione diretta di campioni di aria.

**Colonne gas-cromatografiche UCON OIL LB 550 su Crom 8 % 80-100 mesh.**

**Pompe di aspirazione portatili** (agganciabili alla cintola) funzionanti con accumulatori nichel-cadmio, provvisti di flussimetro.

**Pompe di aspirazione fisse** con le caratteristiche richieste dalla legge 13-7-1966, n. 615.

**Tubi di vetro pyrex**, diametro interno 6 mm o 10 mm, lunghezza 70 mm (Fig. 2).

**Locale per concentrazioni controllate e costanti di vapori di solvente**, volume 20 m<sup>3</sup>.

**Carbone attivo per uso gascromatografico**, 20-35 mesh. Carbone attivo in granuli per purificazione acque vagliato, con diametro da 0,33 a 1 mm<sup>2</sup>.

Velocità 80-102 cm/sec.

### *Messa a punto della strumentazione di prelevamento*

Abbiamo attrezzato un locale (Fig. 3) dove sono mantenute concentrazioni note e costanti di solventi organici. Come si può vedere dallo schema, all'interno del locale vengono introdotte periodicamente, attraverso la tubazione (1), quantità note di solvente. Tali aggiunte sono indispensabili per mantenere costante la concentrazione dei vapori all'interno dell'am-

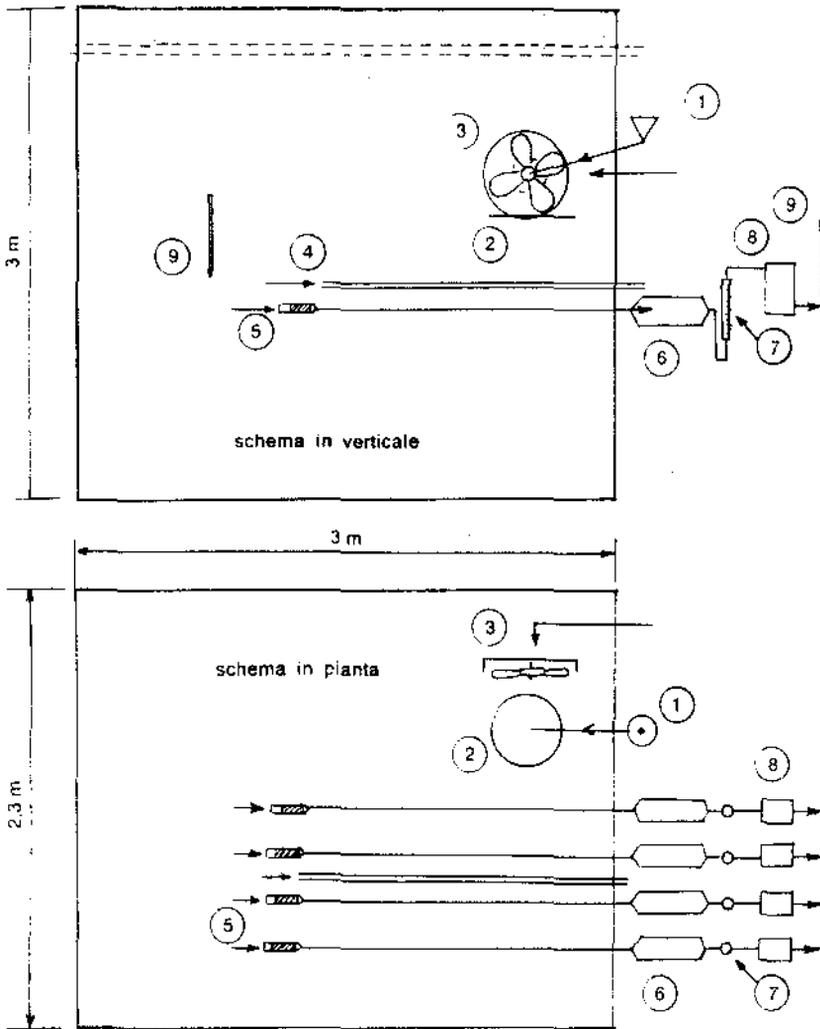


Fig. 3. — Schema del locale attrezzato per produrre concentrazioni costanti ed omogenee di vapori di solventi.

biente. Le gocce di solvente cadono sul piatto (2) ed evaporano rapidamente a causa della ventilazione. Il ventilatore (3), oltre che favorire l'evaporazione del solvente, determina adeguati movimenti di aria all'interno dell'ambiente, facilitando le condizioni di omogeneità. I prelievi per il controllo delle concentrazioni vengono eseguiti ogni 30 min attraverso la tubazione (4). L'aria prelevata è iniettata, mediante apposita valvola, direttamente nel gas-cromatografo e il dosaggio eseguito con le metodiche indicate in premessa. Lo schema mostra la linea di prelievo costituita da 4 tubi pre-

parati con carbone attivo (5). A valle del carbone sono installati i recipienti per il controllo periodico della tenuta del carbone (6). Anche in questo caso l'aria dei contenitori viene iniettata, ogni 30 min. direttamente nel gas-cromatografo. Le prove sono state effettuate in condizioni isoterme di temperatura (22 °C). Il solvente adoperato per le prime prove, in considerazione del fatto che questa ricerca viene eseguita per indagini su sostanze capaci di produrre polinevritic, è rappresentato da esano. Altre prove sono state successivamente eseguite con miscele di solventi. Sulla base di quanto descritto dalla recente letteratura, abbiamo iniziato prove per la capacità adsorbente del carbone attivo con prelevatori costruiti con tubi di vetro, o interno 6 mm, e una quantità di carbone attivo pari a 0,4 g. Sin dalle prime prove abbiamo notato come per uno stesso tipo di carbone attivo in commercio, ma appartenente a differenti partite, variano le capacità di adsorbimento. La Fig. 4 mostra come la concentrazione della stanza rimanga sostanzialmente costante nel tempo. Dalle Fig. 4 e 5 si può vedere

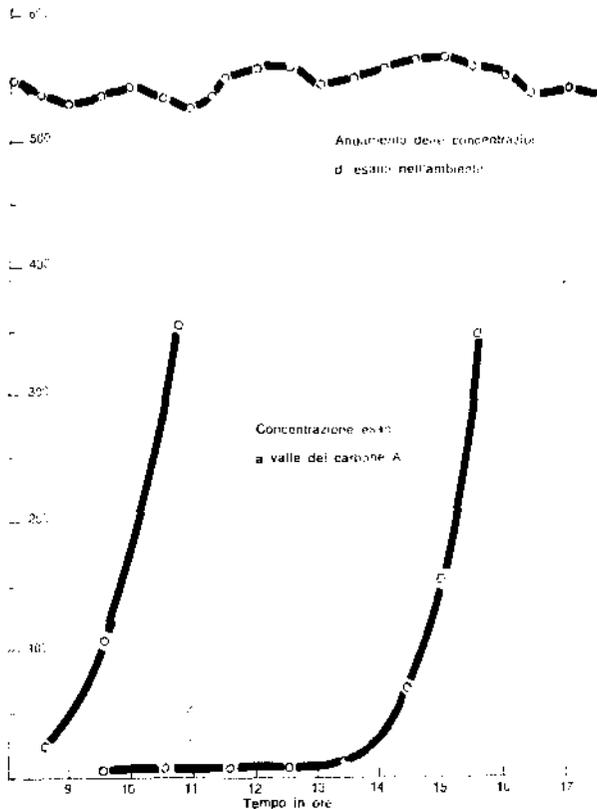


Fig. 4. — Rappresentazione grafica della capacità adsorbente di un carbone attivo.

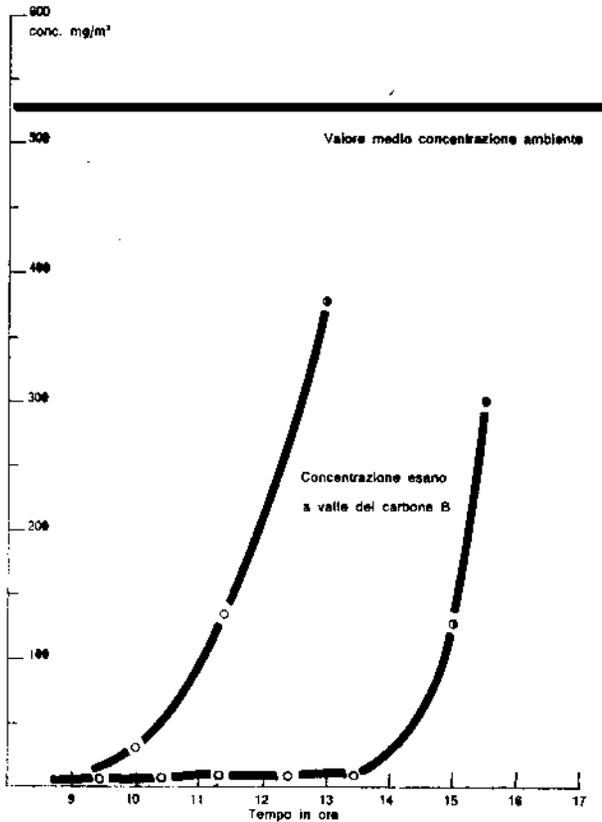


Fig. 5. — Rappresentazione grafica della capacità adsorbente di un carbone attivo.

come carboni attivi uguali in marca e denominazione abbiano capacità adsorbenti non uguali. I dati riportati nelle figure sono riferiti al controllo della concentrazione della stanza in prossimità dei prelevatori e l'aria a valle dei tubi di prelevamento ogni 30 min, con la metodica già citata di iniezione diretta dell'aria nel gas-cromatografo. Tale situazione ci ha costretti a scegliere un tipo di carbone attivo, con discrete proprietà adsorbenti, ed eseguire le prove successive su quantitativi della stessa partita. Abbiamo cercato, in tali condizioni, la portata più idonea ad ottenere la massima efficienza in relazione alle strumentazioni di prelievo. Da una serie di prove è risultato conveniente adottare, con le pompe dei prelevatori personali, portate di 0,35 l/min. I flussimetri dei prelevatori personali sono stati tarati e controllati durante il funzionamento. Tenendo sempre presente il nostro obiettivo, e cioè la funzionalità di adsorbimento del carbone attivo per un periodo superiore alle 4 ore di prelevamento continuo e in

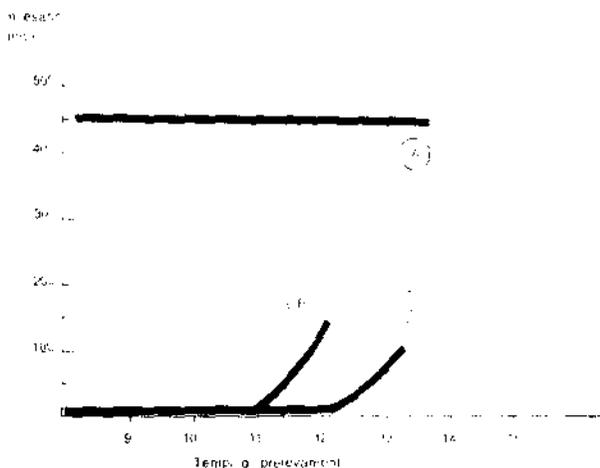


Fig. 6. — Rappresentazione grafica della capacità adsorbente del carbone attivo.

A concentrazione media ambiente  $\text{mg}/\text{m}^3$ .

B concentrazione a valle carbone (carbone attivo g 0,4; tubo prelievo  $\varnothing$  6 mm).

C concentrazione a valle carbone (carbone attivo g 0,8; tubo prelievo  $\varnothing$  6 mm).

considerazione della scarsa « tenuta » del prelevatore con 0,4 g di carbone attivo in tubo di vetro da  $\varnothing$  6 mm, abbiamo raddoppiato la quantità del carbone attivo (mantenendo costanti i parametri di prelevamento) nel solito contenitore. Come si può vedere dalla Fig. 6 la capacità adsorbente aumenta ma non proporzionalmente alla quantità di carbone presente nel tubo di prelevamento. La quantità di carbone di 0,8 g è stata allora posta in contenitori di vetro di  $\varnothing$  10 mm. Abbiamo ripetuto la prova mantenendo costanti tutti gli altri parametri di prelevamento. Come si può vedere dalla Fig. 7 la capacità di adsorbimento passa, per vapori di esano, da 4 ore ad un tempo superiore alle 6 ore. Tali prove di « tenuta » sono state poi applicate su vapori di miscele di solventi, gli stessi solventi presenti nei calzaturifici del comune di Lastra a Signa. Anche in questo caso nelle stesse condizioni di operatività (portata 0,35 l/min, carbone 0,8 g, tubo di prelevamento  $\varnothing$  interno 10 mm, stesso tipo di carbone attivo, stessa strumentazione di prelevamento e controllo) la capacità adsorbente del carbone attivo è stata sempre superiore alle 6 ore. Le « perdite », durante le 6 ore di prelevamento, a valle del tubo di adsorbimento, sono state, per ogni tipo di solvente, inferiori all'1 %.

Abbiamo infine eseguito una serie di determinazioni quantitative su miscele di solventi per definire non solo il metodo di prelevamento ma anche le operazioni di adsorbimento e dosaggio gas-cromatografico. A

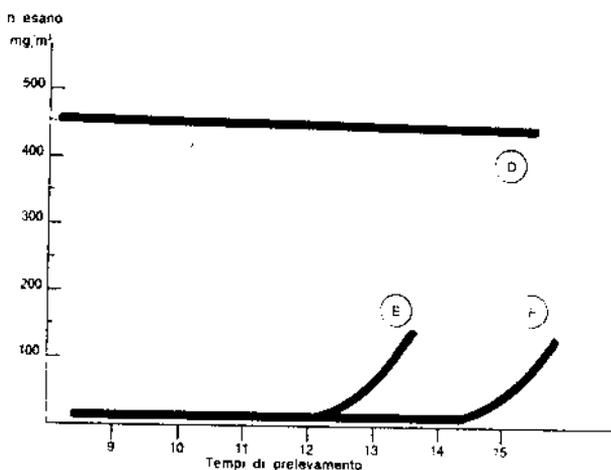


Fig. 7. — Rappresentazione grafica della capacità adsorbente del carbone attivo.

*D* concentrazione media ambiente  $\text{mg}/\text{m}^3$ .

*E* concentrazione a valle carbone (carbone attivo gr. 0,4; tubo prelievo  $\varnothing$  6 mm).

*F* concentrazione a valle carbone (carbone attivo gr. 0,8; tubo prelievo  $\varnothing$  10 mm).

tal fine, controllando sistematicamente le concentrazioni dei diversi vapori di solventi, nel locale schematizzato nella Fig. 3, sono stati eseguiti prelievi per 4 ore su carbone attivo. Dopo le operazioni di adsorbimento e dosaggio gas-cromatografico le quantità di solventi organici di diversa natura (captate dal carbone attivo) sono state confrontate con quelle esistenti nell'ambiente durante il periodo di prelievo. Come si può vedere dalla Fig. 8, i risultati ci assicurano sulla validità delle metodiche messe a punto. Per quanto riguarda il dosaggio gas-cromatografico dei solventi adsorbiti dal carbone attivo, in considerazione della diversa natura dei vapori presenti nell'aria degli ambienti di lavoro dei calzaturifici di Lastra a Signa, abbiamo usato tarature che permettono di stabilire la corrispondenza tra concentrazioni e responso gas-cromatografico. Il metodo usato è quello della normalizzazione interna. Come è noto, tale metodica dà risultati con approssimazione del 5-10 %. Tuttavia in considerazione della costanza delle condizioni operative e della composizione nota e limitata nel numero dei componenti, abbiamo potuto applicare l'uso di « aree corrette » che prevedono la correzione delle aree di picco per le variazioni in responso al *detector*. A tale scopo abbiamo calcolato i « fattori correttivi » ottenuti analizzando miscele sintetiche di composizione accuratamente nota (preparata con tutti i solventi presenti nei mastici del comune di Lastra a Signa). Tali fattori sono

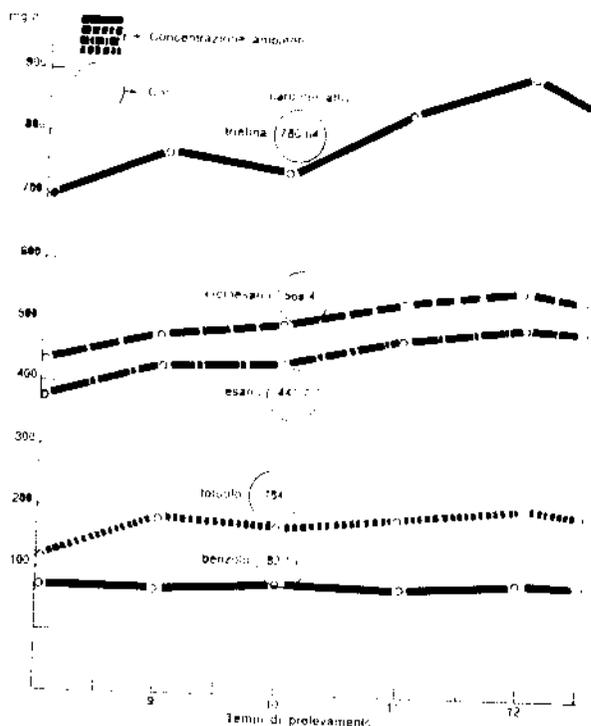


Fig. 8. — Confronto fra concentrazioni ambiente rilevate sistematicamente con prelievo diretto e quantità adsorbita dal carbone attivo.

stati calcolati in relazione alla risposta dell'esano. Nelle nostre condizioni operative, il responso gas-cromatografico dell'esano viene influenzato dal solfuro di carbonio (Fig. 9). Tuttavia, dato che tale situazione non si manifesta tra esano ed altri solventi, abbiamo potuto ricavare il fattore di risposta per l'esano, in presenza di solfuro di carbonio. Le metodiche così definite sono state applicate ai lavoratori calzaturieri del comune di Lastra a Signa. In Tab. 1 sono riportati alcuni risultati di tale applicazione. Dai valori complessivi dell'indagine si rileva una notevole esposizione dei lavoratori alla inalazione di solventi organici. Appare evidente pertanto che la causa delle polinevriti riscontrate nei lavoratori calzaturieri del comune di Lastra a Signa la si deve imputare alla inalazione di solventi organici. Dalla nostra indagine, come è naturale, le condizioni di rischio più evidenti si sono riscontrate in ambienti ristretti dove le operazioni di immasticiatura avvengono senza adeguate strumentazioni di aspirazione. Siamo pertanto convinti che dove si riscontrano tali condizioni, sia necessario non tanto una estesa indagine chimico-ambientale ma una urgente informativa ai lavoratori e ai datori di lavoro dei pericoli di rischio e della necessità

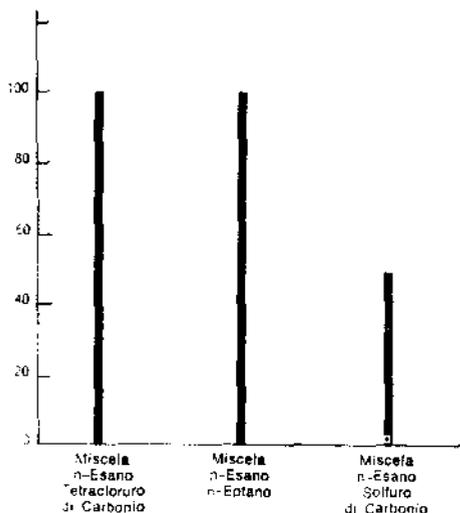


Fig. 9.—Risposta gas-cromatografica dell'esano in diversi solventi.

di installazione di strumenti che evitino la diffusione dei vapori organici nell'ambiente. Riteniamo utile invece l'intervento strumentale per verificare il funzionamento delle strumentazioni di depurazione. Per quanto riguarda la parte legislativa, anche se in Italia manca una legislazione particolare per

TABELLA 1

Risultati delle concentrazioni di solventi prelevati con il metodo del carbone attivo applicato a lavoratori di calzaturifici del comune di Lastra a Signa

Data	28 Maggio 1975		30 Maggio 1975	3 Giugno 1975		4 Giugno 1975	
	8-12	14-18	8-12	8-12	14-18	8-12	14-18
A . . . . .	64,15	83,88	75,84	82,1	89,18	55,62	68,86
B . . . . .	—	—	—	—	—	—	—
Esano . . . . .	58,3	85,24	95,5	90,4	76,7	62,55	73,8
C . . . . .	4,17	12,90	15,36	11,4	16,33	11,65	16,37
Cicloesano . . . . .	213,83	215,52	243,6	187,4	243,86	170,85	234,71
Acetato di etile . . . . .	219,63	186,65	222,14	209,3	239,80	167,05	205,43
Benzolo . . . . .	0,82	1,15	1,50	1,50	1,06	0,97	1,25
Tricelina . . . . .	3,66	12,80	5,12	4,6	3,71	3,53	4,24
Toluolo . . . . .	14,97	21,81	22,69	21,4	16,16	16,33	20,90

N. B. — I valori di concentrazione dei vari solventi sono espressi in  $\text{mg}/\text{m}^3$

TABELLA 2

**Risultati delle concentrazioni di solventi prelevati con il metodo del carbone attivo applicato ad un lavorante a domicilio del comune di Lastra a Signa**

Data	18 Giugno 1975	19 Giugno 1975	19 Giugno 1975	20 Giugno 1975	21 Giugno 1975
	4 ore di aspirazione				
A . . . . .	100,93	145,8	76,07	150,87	216,9
B . . . . .	58,7	77,92	35,7	103,58	116,5
Esano . . . . .	361,4	495,1	127,71	561,1	422,1
C . . . . .	23	35,1	30,21	33,52	68,66
Cicloesano . . . . .	33,17	46,9	37,21	50,41	91,3
Benzene . . . . .	1,55	2,32	0,96	4,15	2,3
Triclima . . . . .	10,0	12,31	4,8	19,87	11,31
Toluolo . . . . .	t. n. d.				
Xilolo . . . . .	t. n. d.				

*N. B.* - I valori di concentrazione dei vari solventi sono espressi in mg/m<sup>3</sup>

la tutela della salute nei luoghi di lavoro, il caso della diffusione di vapori organici nell'ambiente di lavoro è regolamentata dal D.P.R. 19-3-1956, n. 303 - Norme generali per l'igiene del lavoro, capo II. Si rileva anche che in commercio esistono già da tempo, costruite da diverse ditte, attrezzature e impianti che impediscono la diffusione dei vapori organici negli ambienti di lavoro durante le varie operazioni di immasticiatura.

In Tab. 2 sono riportate alcune analisi effettuate su lavoranti a domicilio. I valori riportati mostrano la notevole esposizione al rischio da parte di quei lavoratori che eseguono operazioni di immasticiatura. Nella nostra indagine solo raramente abbiamo verificato casi di lavoro a domicilio eseguiti in ambienti separati dai locali di comune uso civile; non abbiamo mai constatato l'impiego di impianti di aspirazione. Sempre per il lavoro a domicilio si deve mettere in evidenza che l'esposizione alla inalazione dei vapori organici è estesa a tutti i componenti la famiglia. In molti casi, specialmente nella stagione invernale, l'inquinamento dell'aria da vapori organici si propaga in tutti i locali dell'abitazione civile mantenendo così l'esposizione alla inalazione da vapori organici durante l'intero arco della giornata. Siamo convinti, in considerazione della difficoltà di applicazione di eventuali attrezzature di protezione da parte dei lavoranti a domicilio e della commercializzazione di prodotti a composizione non dichiarata contenenti sostanze dannose alla salute, che si debba tassativamente impedire, in abitazioni civili, la lavorazione con mastici, solventi o altri prodotti che contengano solventi organici.

**Riassunto.** — È stata effettuata una ricerca del tricresilfosfato e di altri plasticizzanti fosfororganici su 54 tipi diversi di mastici. Mediante mineralizzazione con miscela solfonitrica si è determinato il fosforo per via spettrofotometrica. La presenza del fosforo non sempre è indice di plasticizzanti fosfororganici per cui si sono effettuate delle estrazioni con n-esano dai campioni di mastici e si è studiata mediante cromatografia su strato sottile la presenza di tricresilfosfato in questi ultimi. I mastici esaminati non contenevano plasticizzanti.

È stata messa a punto una metodica di campionamento e di dosaggio dei solventi nell'aria mediante adsorbimento di carbone attivo. Sono state effettuate delle prove in laboratorio al fine di valutare la capacità adsorbente di vari carboni attivi commerciali, attrezzando allo scopo una stanza dove è stata mantenuta costante la concentrazione di solvente nell'aria. Sono state determinate per via gas-cromatografica le condizioni di dimensionamento del tubo prelevatore, la quantità in peso di carbone e la velocità del flusso per assicurare almeno 4 ore di prelevamento. Si sono poi eseguiti prelievi di aria negli ambienti di lavoro e abbiamo potuto accertare l'alta esposizione al rischio di inalazione di vapori di solvente.

**Summary** (*Determination of phosphorganic plasticizers and solvents in environmental air of the shoe manufactures*). — We have carried out a laboratory research with the purpose of evaluating the absorbing capacities of various commercial active coals, equipping therefore a room where we have maintained a constant concentration of solvents in the air. We have determined through a gaschromatographic method the conditions of dimension of the test tube, the quantity in weight of coal and the speed of the flow to secure at least 4 l of sampling. Using test tubes of 10 mm of inner diameter, 70 mm long containing 0.8 g of active coal, 20-35 mesh, with diameter from 0.33 to 1 mm<sup>2</sup>, subjected to an aspiration of 0.35 l/m, we have diluted the solvents with CS<sub>2</sub> and determined their quantity through gaschromatographic analysis. We have completed a research of tricresyl phosphate and other plasticizers upon 54 different types of cement used in 30 shoe factories in the comprehensory of Lastra a Signa. On the cement samples and glues it has been done the mineralization with sulphonitric mixture.

It has been observed that the presence of the phosphorus in the samples of the cement is not always due to the presence of phosphorganic plasticizers. We have then carried out a distillation from the cements with n-hexane and a thin layer chromatographic analysis using as comparison commercial tricresyl phosphate. The various cements examined did not contain plasticizers.

## BIBLIOGRAFIA

1. MARRONI, M., R. BENTIVEGNA & G. RUSSO. 1970. Intossicazione da triortocresilfosfato e triarilfosfati: contributo casistico. *Rass. Med. Lav.* 2: 17-47.
2. CAPPELLINI, A., G. CHIAPPINO & M. ZURLO. 1968. Osservazioni cliniche sperimentali sulle polineuriti cosiddette da tricresilfosfati. *Med. Lav.* 12: 721-759.
3. FAGGI, L., V. CUSI & S. CAVALLERI. 1971. La polinevrite da collanti industriali: studio clinico ed elettromiografico. *Riv. Neurol.* 41: 119-125.
4. RISICA, G. 1974. La bonifica dell'ambiente di lavoro nei calzaturifici. E.N.P.I., Ancona. 1: 1-6.
5. MONTANARI, M., E. GAFFURI & G. L. DIOLI. 1969. Sulle polineuropatie tossiche da triarilfosfati. *G. Veneto Sci. Med.* 9-10: 224-241.
6. MONTANARI, M. 1972. Le neuropatie da trierilfosfati. *Rass. Studi Psichiat.* 5: 454-468.
7. GIGLIOLI, R. 1971. Recenti orientamenti per la diagnosi precoce di sofferenza della fibra nervosa periferica nella patologia professionale. *Med. Lav.* 62: 208-212.
8. ALBERTI, S., P. BOCCIARDI & E. PICCIONI. 1974. Intervento prevenzionale nei calzaturifici della provincia di Arezzo. E.N.P.I., Arezzo. 1: 1-14.
9. CREPET, M., E. GAFFURI, E. PICOTTI & A. CARLI. 1968. Patologia da arilfosfati nell'industria delle calzature. *Atti del XXXI Congresso Nazionale di Medicina del lavoro*. Bologna, 1: 1-12.
10. FOÀ, V. & R. GIGLIOLI. Quadro neurologico da tossici esogeni di attuale utilizzazione industriale. *Clinica del lavoro - Università di Milano*, 2: 1-4.
11. SOBUE, I., M. IIDA, Y. YAMAMURA & T. TAKAYANAGI. 1973. N-Hexane polyneuropathy. *Nagoya University School of Medicine*, 1: 1-21.
12. La difesa della salute dei lavoratori. Ambiente e organizzazione del lavoro: per lo sviluppo dell'iniziativa sindacale unitaria nel settore calzaturiero e delle lavorazioni pelle e cuoio. In: *Atti del Convegno C.G.I.L.-C.I.S.L.-U.I.L.* Napoli, Febbraio-Marzo 1975, pp. 1-15.
13. *Handbook environmental control*. Vol. I (CRC Press), 1972.
14. MEITES, J. 1963. *Handbook analytical chemistry table 12-68* - Mc Crow - Hill.
15. BIFFOLI, R., L. AGATI & G. CASULE. 1965. Igiene del lavoro. Contributo alla lotta contro le intossicazioni da benzolo e omologhi. Nota I. *Boll. Lab. Chim. Prov.* 16: 11-40.
16. BIFFOLI, R. & G. FALLUGI. 1965. Igiene del lavoro. Contributo alla lotta contro le intossicazioni da benzolo e omologhi. Nota II. *Boll. Lab. Chim. Prov.* 16: 41-50.
17. LINC, A. L. 1974. *Evaluation of ambient air quality by personnel monitoring* (CRC Press). Cleveland
18. FRAUST, L. 1965. The use of activated carbon for sampling industrial environs. *Amer. Ind. Hyg. Ass. J.* 4: 278-284.
19. WHITE, C. L. D., D. G. TAYLOR, P. A. MANER & R. CUPEL. 1970. A convenient optimized method for the analysis of selected solvent vapors in the industrial atmosphere. *Amer. Ind. Hyg. Ass. J.* 2: 225-232.

20. REID, F. & W. HOLPIN. 1968. Determination of alogenated and aromatic hydrocarbons in air by charcoal tube and gas-chromatography. *Amer. Ind. Hyg. Ass. J.* 4: 390-396.
21. FRAUST, C. & E. HERMANN. 1960. Charcoal sampling tubes for organic vapor analysis by gas-chromatography. *Amer. Ind. Hyg. Ass. J.* 1: 68-74.
22. Standards methods for the examination of water and wast water - New York, 1971. 13<sup>a</sup>, pp. 525-526.
23. RANDEPATH, K. 1963. *Thin - layer chromatography*. Verlag Chemie Gmbh, Accademic press. New York, London, pp. 223-224.
24. DEMOLE, E. 1962. Thin-layer chromatography. *Chromatogr. Rev.* 4: 32-33.
25. STAHE, E. 1969. *Thin-layer chromatography*. Springer Verlag, Berlin, New York. pp. 659-661.
26. PEERBOOM, J. W. C. 1960. The analysis of plasticizers by micro-adsorption chromatography. *J. Chromatogr.* 3: 323-328.

# Gli idrocarburi policiclici aromatici nelle lavorazioni che utilizzano materiali bituminosi

F. BENVENUTI e L. LEPORE

*Laboratorio di Chimica Tossicologica, E.N.P.I., Centro studi e controlli,  
Monteporzio Catone (Roma)*

## INTRODUZIONE

Quando si parla di « materiali bituminosi » si intendono, specie nel linguaggio commerciale, tutti quei prodotti di consistenza solida o semisolida che oltre al bitume propriamente detto, comprendono il catrame, gli asfalti, le peci ed in genere i diversi residui della distillazione del petrolio [1]. Questi materiali, anche se nella maggioranza dei casi si presentano con un aspetto apparentemente simile, tuttavia, come è noto, hanno un'origine diversa e mostrano proprietà chimico-fisiche e tecnologiche che si differenziano da prodotto a prodotto. A tale riguardo e ricordando che esistono per questi materiali almeno due diverse nomenclature, l'europea e l'americana, si è ritenuto opportuno, al fine di evitare l'uso di termini di significato dubbio, riportare in Tab. 1 una lista di materiali bituminosi classificati in base alla loro origine e definiti secondo la nomenclatura europea cui ci atterremo nel corso del presente lavoro.

Tutti i materiali bituminosi hanno trovato, specie in questi ultimi tempi, una larga applicazione industriale che ne ha visto l'utilizzazione non soltanto nell'ormai tradizionale settore della bitumazione delle strade o del calafataggio delle barche, ma anche nella fabbricazione e preparazione di materiali isolanti e protettivi. Si possono qui ricordare: le carte catramate, i cartoni ed i tessuti bitumati, le vernici protettive a base di catrame e la vasta produzione di formelle, piastrelle, ovuli e materiali di rivestimento, destinati alla industria delle costruzioni e ottenuti, in genere, impastando carbone e/o materiali silicei con percentuali variabili di pece. Molto diffusa è la tecnica dell'impermeabilizzazione del legno, dei tubi, delle fibre vegetali e dei cavi per telecomunicazioni, mediante immersione del materiale in bagni fluidi di peci o di bitumi. Miscele di carbone e pece sono, infine, impiegate come particolari leganti nella preparazione delle anime e delle forme in fonderia.

TABELLA I

**Materiali bituminosi classificati in base alla loro origine e definiti  
secondo la nomenclatura europea**

Materiali	Origine	Definizione secondo la nomenclatura europea
Bitume . . . . .	Petrolio	<i>Bitumi naturali:</i> Depositi naturali rinvenuti nelle Bermude, Trinidad e M. Morto.
		<i>Bitumi artificiali:</i> Residui della distillazione del petrolio a cui si dà il nome di bitume per analogia con il naturale.
Bitume ossidato . . . . .	Petrolio	Materiale derivato da residui della distillazione del petrolio sottoposti a caldo (230 - 290 °C) a violenta insufflazione d'aria.
Asfalti . . . . .	Petrolio	<i>Asfalti naturali:</i> Rocce silicee o calcaree contenenti bitumi naturali in concentrazioni comprese tra 5-20 %.
		<i>Asfalti artificiali:</i> Miscugli artificiali di sostanze inorganiche - bitume (conglomerati).
Catrame . . . . .	Carbon fossile	<i>Catrame di carbon fossile (Coal TAR):</i> Ottenuto per distillazione, fuori del contatto dell'aria, del carbone fossile (od anche del legno, delle torbe, della lignite ecc.).
		<i>Peci di catrame di carbon fossile (Coal TAR PITCH):</i> Ottenute come residuo della distillazione del catrame di carbon fossile.

La crescente diffusione di questi prodotti in campo industriale porta con sé l'esigenza di accertare gli eventuali rischi che il loro uso può provocare nei confronti della salute degli operatori addetti alle loro lavorazioni. Ciò acquista particolare rilievo se si considera che sia i prodotti catramosi, sia, anche se in misura di gran lunga inferiore, i derivati del bitume, oltre ad essere responsabili dell'insorgere di gravi forme di irritazione cutanea, posso-

no anche avere un'attività cancerogena a carico della cute [2] o, nel caso di inalazione di fumi, a carico dell'apparato respiratorio.

Tale attività può essere messa in relazione con la presenza in tali materiali di idrocarburi polinucleati aromatici (PNA) tra i quali l'antracene, il benzoantracene, il benzopirene, il crisene, l'acridina, il pirene, ecc. per alcuni dei quali è ormai accertata una notevole attività biologica ed in particolare cancerogena [3, 4]. Ricerche bibliografiche, condotte su tale argomento, hanno mostrato che molti autori hanno condotto indagini per le rilevazioni di PNA negli ambienti di lavoro [5-8] ma che, per lo più, queste sono state orientate verso gli ambienti di lavoro delle cokerie e degli stabilimenti per la produzione del gas di città. In altre parole l'interesse si è focalizzato essenzialmente sulla ricerca dei PNA provenienti dal trattamento del catrame di carbon fossile, mentre poco spazio è stato riservato alle lavorazioni che prevedono il successivo impiego del catrame, delle peci di catrame, nonché a tutte quelle che utilizzano i bitumi.

Scopo del nostro lavoro è stato appunto quello di estendere le indagini a tali lavorazioni al fine di verificare se l'uso dei materiali bituminosi possa o meno essere considerato come fonte di rischio di esposizione agli idrocarburi policiclici aromatici.

#### MATERIALI E METODI

È stata messa a punto una metodica analitica semplice e sufficientemente sensibile per la determinazione del contenuto totale di PNA in una serie di campioni di catrami, peci, bitumi e bitumi ossidati e sui fumi che da questi si sviluppano, sia in condizioni standard di laboratorio sia direttamente durante le lavorazioni negli ambienti di lavoro.

Per quel che riguarda il metodo analitico utilizzato per la determinazione del contenuto totale di PNA nei materiali e nei fumi, si è fatto ricorso alla tecnica della separazione cromatografica dell'estratto benzenico mediante colonna di gel di silice (100:200 mesh) e di allumina trattata (lavaggio con etere; filtrazione; secchezza 130 °C per 30 ore; aggiunta di acqua fino a 13,7 %; eq. per 12 ore) usando etere etilico come eluente [9].

Seguendo l'andamento della cromatografia mediante luce ultravioletta non distruttiva (lampada di Wood:  $\lambda = 366 \text{ m}\mu$ ) si è proceduto a raccogliere in un'unica frazione le bande fluorescenti, in considerazione del fatto che i PNA di nostro interesse e cioè quelli a 4-5-6 nuclei condensati presentano tutti il fenomeno della fluorescenza [10-12]. La soluzione eterea, contenente le frazioni fluorescenti, è stata evaporata a secchezza, a temperatura ambiente e al buio e quindi ripresa con esano normale. Il dosaggio quantitativo è stato effettuato mediante analisi per spettrofotometria nell'U.V., confrontando l'area sottesa dalla curva di assorbimento delle soluzioni campioni

con quella relativa ad una soluzione standard di una miscela dei più comuni PNA in esano. La misura delle aree viene eseguita mediante planimetro ed il campo considerato è stato quello compreso tra 400 e 200  $m\mu$  (Fig. 1-3). Il grafico, che riporta l'area delle curve di assorbimento di soluzioni standard di PNA in funzione della loro concentrazione, risulta lineare nell'intervallo di concentrazione compresa tra 0,1-3  $\gamma/ml$  [Fig. 4]. Il limite di rilevabilità del metodo è di 0,1  $\gamma/ml$ , mentre l'errore in tale intervallo è dell'ordine del 10 %.

La scelta della spettrofotometria U.V. anziché della fluorescenza, per il dosaggio quantitativo dei PNA, è stata determinata dal fatto che l'assorbimento del campo dello spettro U.V. è un indice significativo del contributo di tutti i componenti la miscela, mentre, nella fluorescenza, oltre alla difficoltà della scelta della lunghezza d'onda di eccitazione ottimale, si ha che il campo di emissione dei PNA copre uno spettro molto più vasto che va dall'U.V. al visibile e risulta notevolmente diverso da sostanza a sostanza. Non va dimenticato inoltre che la diffusione degli spettrofotometri è di gran lunga superiore a quella degli spettrofluorimetri.

La misura dell'area della intera curva di assorbimento anziché quella dell'assorbimento a specifiche lunghezze d'onda come proposto dall'American Society for Testing and Materials (ASTM) [13], è stata, infine, determinata dalla estrema variabilità delle miscele in esame e dalle grandi diversità delle curve di assorbimento U.V. relative alle singole sostanze. Tale metodo non ha la pretesa di essere ottimale, tuttavia i risultati forniti sono stati convalidati da prove condotte mediante cromatografia su strato sottile di gel di silice e cellulosa acetilata che hanno permesso di confrontare direttamente le macchie fluorescenti delle soluzioni in esame con quelle relative a miscele standard in PNA. Va comunque precisato che il parallelismo è risultato più netto nel caso dei catrami e delle peci che non in quello dei bitumi, dove la massiva presenza di prodotti paraffinici ha reso difficile una separazione netta dei componenti [14, 15].

Per quanto riguarda i materiali, sono stati analizzati campioni di catrami, di peci, di bitumi e di bitumi ossidati, prelevati direttamente nei reparti delle industrie utilizzatrici. Gli stessi campioni sono stati poi sottoposti, in laboratorio, a riscaldamento in fornello termostato a 180 °C (che è la temperatura di più frequente utilizzazione) ed i fumi sviluppati sono stati raccolti su filtro a membrana micropori (di porosità pari a 0,2  $\mu$ ) ed analizzati al fine di verificare la possibilità di una loro volatilizzazione e diffusione nell'ambiente. Successivamente si è passati alla determinazione dei PNA sui fumi prelevati direttamente negli ambienti di lavoro eseguendo il prelievo mediante aspirazione e filtrazione dell'aria ambiente attraverso filtri a membrana micropori (porosità 0,2  $\mu$ ) con velocità di aspirazione pari a 20 l/min.

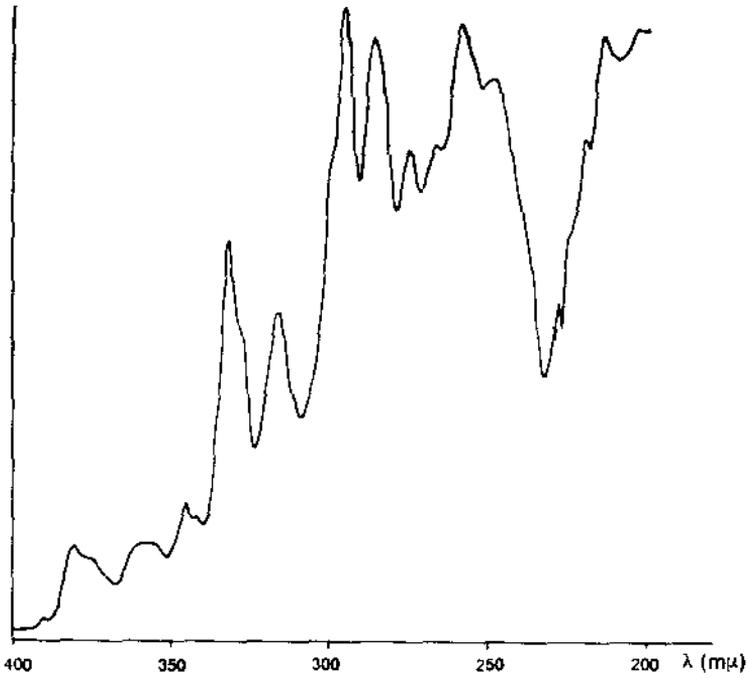


Fig. 1. — Curva di assorbimento nell'U.V. di miscela PNA (2,5  $\gamma$ /ml).

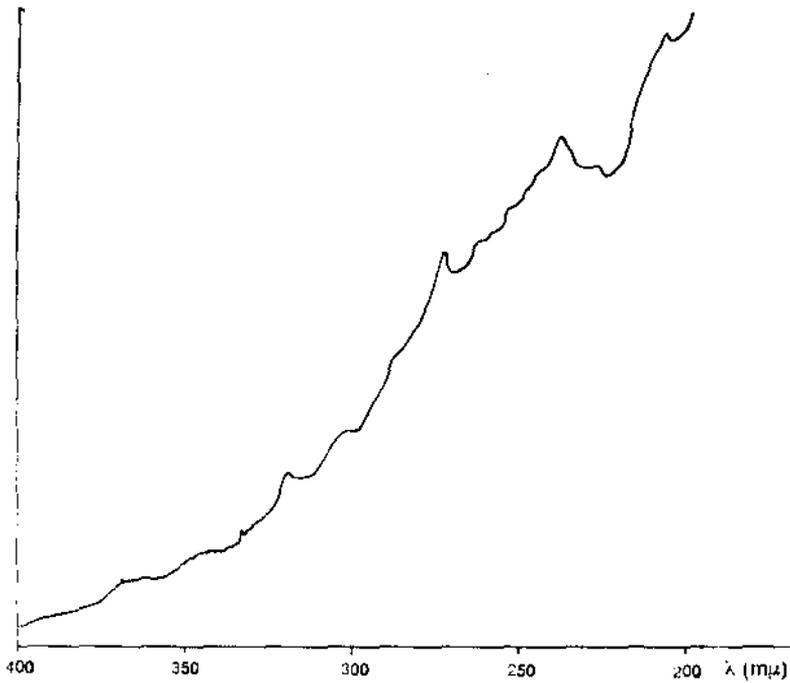


Fig. 2. — Curva di assorbimento nell'U.V. relativo a campioni di pesce.

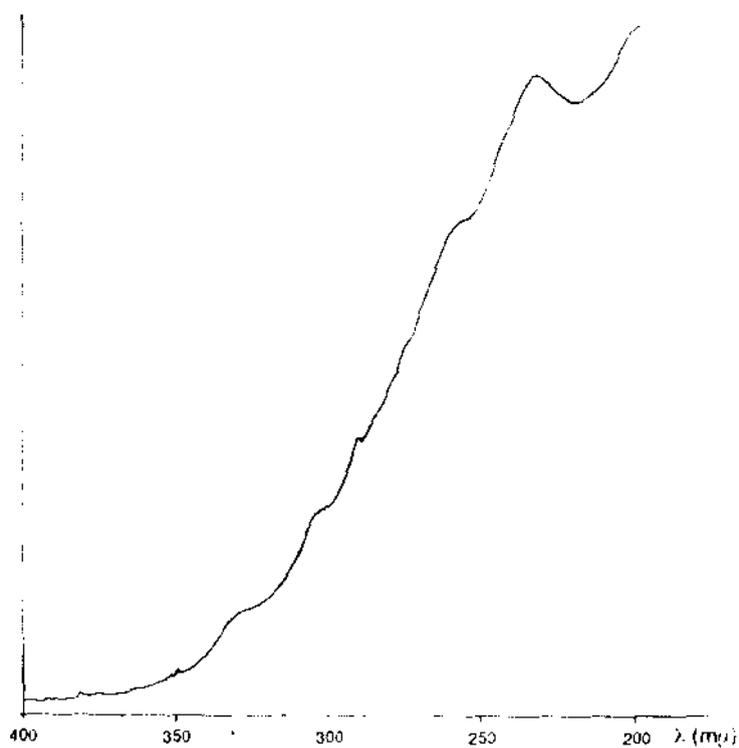


Fig. 3. — Curva di assorbimento nell'U.V. relativa a campione di bitume.

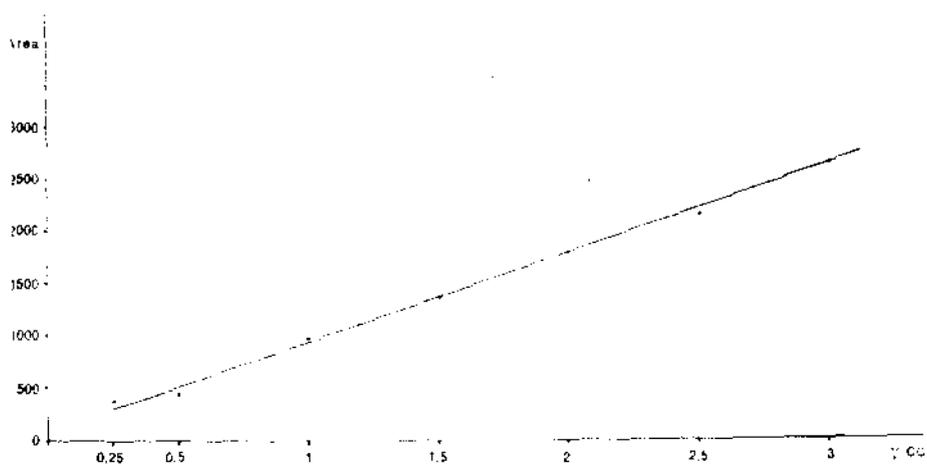


Fig. 4. — Curva di taratura miscela PNA (area/conc.).

## RISULTATI

Nella Tab. 2 sono riportati i risultati delle analisi eseguite sui materiali e sui fumi che da questi si sviluppano in prove di laboratorio.

Dai risultati possiamo vedere come tutti i materiali presi in esame contengono idrocarburi policiclici aromatici; in particolare, come era prevedibile, i catrami e le peci presentano concentrazioni più elevate rispetto ai bitumi. Per quanto riguarda i fumi, le analisi dimostrano che nel caso dei catrami e delle peci, la concentrazione dei PNA sale abbastanza sensibilmente, mentre nel caso dei bitumi la concentrazione dei PNA nei fumi diminuisce, probabilmente a causa della notevole percentuale dei prodotti paraffinici ad alto peso molecolare, che ne impedisce la liberazione.

Nella Tab. 3 sono invece riportati i risultati relativi alle determinazioni dei PNA sui campioni di fumi prelevati nell'atmosfera degli ambienti di lavoro.

Come si può vedere dalle tabelle, i PNA sono stati rinvenuti su tutti i posti di lavoro, indipendentemente dal materiale lavorato. I risultati confermano che i fumi derivanti dalle peci presentano concentrazioni più elevate rispetto a quelle derivanti dalle lavorazioni del bitume o del bitume ossidato.

## CONCLUSIONI

Dai risultati ottenuti appare evidente che tutti i materiali bituminosi (catrami, peci, bitumi e bitumi ossidati) nonché i fumi che da essi si sviluppano durante i trattamenti a caldo, contengono idrocarburi polinucleati aromatici. Tale dato, confermato dai risultati delle analisi del materiale particellare presente in sospensione nell'atmosfera degli ambienti di lavoro, ci permette di concludere che tutte le lavorazioni che prevedono l'uso di materiali bituminosi, espongono gli operatori ai PNA.

Queste lavorazioni dovranno, pertanto, essere condotte secondo criteri di sicurezza ricorrendo a tutte quelle misure di prevenzione atte ad evitare il contatto diretto dell'epidermide e l'inalazione di eventuali fumi o vapori liberati durante i trattamenti termici. Dovranno, inoltre, essere effettuati controlli per accertare le effettive concentrazioni di PNA nel materiale particellare in sospensione nell'ambiente, al fine di valutare la presenza di un eventuale rischio nei confronti della salute dell'operatore addetto.

A tale riguardo l'*American Conference* ha proposto per il 1975 [16] una concentrazione limite di soglia per i PNA presenti nell'atmosfera degli ambienti di lavoro, pari a  $0,2 \text{ mg/m}^3$  espresso come frazione solubile in benzolo. Tale limite sembra, a nostro avviso, ed in accordo con altri autori, essere troppo generico e non rappresentativo del reale rischio da PNA esistente nell'ambiente. Spesso, inoltre, esso risulta inapplicabile se si considera che

TABELLA 2

**Concentrazione di PNA nei materiali e nei fumi**

Materiali	N. Campioni	% PNA nei materiali			% PNA nei fumi		
		media	min.	max.	media	min.	max.
Catrame . . . . .	6	13,6	(11,5-20,8)		19,8	(12,5-26,3)	
Peci . . . . .	8	8,7	(7,4-10,4)		10,7	(8,2-13,9)	
Bitumi . . . . .	24	5,2	(3,1-6-8)		4,4	(2,4-5,6)	
Bitumi ossidati . . . . .	12	4,4	(4,0-5,2)		3,9	(1,5-5,6)	

TABELLA 3

**Concentrazione dei PNA  
nei fumi in posti di lavoro**

Posto di lavoro N.	PNA mg/m <sup>3</sup>
1 (peci) . . . . .	0,07
2 (peci) . . . . .	0,06
3 (peci) . . . . .	0,06
4 (peci) . . . . .	0,09
5 (bitumi) . . . . .	0,02
6 (bitumi) . . . . .	0,03
7 (bitumi) . . . . .	0,03
8 (bitumi) . . . . .	0,04
9 (bitumi ossidati) . . . . .	0,03
10 (bitumi ossidati) . . . . .	0,02
11 (bitumi ossidati) . . . . .	0,02

non sempre è possibile apprezzare con la sensibilità di una normale bilancia analitica il peso di frazioni estratte da materiali prelevati su filtro e relativi a prelievi che, per necessità di cose, potrebbero non essere stati molto prolungati nel tempo. D'altro canto la determinazione delle concentrazioni ambientali dei singoli PNA, anche se tecnicamente possibile, presenta una sua validità solo come indagine approfondita e di studio non essendo pensabile, dato il lungo tempo necessario alla sua esecuzione, di applicarla in un settore di controllo.

La conoscenza della concentrazione dei singoli PNA, d'altronde, non è determinante dal punto di vista dell'igiene industriale quanto quella della loro concentrazione totale. Sarebbe, pertanto, necessario stabilire un limite di soglia che fosse legato alla concentrazione totale di PNA nell'ambiente, concentrazione rilevabile con un metodo standardizzato e semplice.

In considerazione di ciò abbiamo già in programma di condurre uno studio con metodiche più raffinate che, sulla base della individuazione dei singoli componenti e della loro incidenza statistica nel materiale particolare, permetta di definire un nuovo limite di soglia più significativo ed, in particolare, più cautelativo nei confronti della salute dei lavoratori esposti.

**Riassunto.** — I materiali bituminosi hanno trovato in questi ultimi anni larga applicazione in numerose lavorazioni industriali legate, essenzialmente, alle operazioni di impermeabilizzazione, protezione ed isolamento di vari materiali quali carte, cartoni, legno etc. Componenti costanti dei materiali bituminosi sono gli idrocarburi policiclici aromatici (PNA) dei quali è nota l'attività biologica ed in particolare, per alcuni di essi, gli effetti cancerogeni. Scopo del presente lavoro è stato quello di rilevare l'eventuale rischio di esposizione ai PNA nei confronti degli operatori addetti alle succitate lavorazioni. A tale riguardo dopo aver messo a punto una metodologia analitica specifica per la determinazione dei PNA, si è proceduto alla loro determinazione nei materiali utilizzati dall'industria (bitumi, bitumi ossidati e catrami) e successivamente nei fumi che da essi si sviluppano durante i trattamenti a caldo.

Quest'ultima fase è stata condotta analizzando dapprima i fumi sviluppati in condizioni controllate (prove di laboratorio) e susseguentemente quelli prelevati direttamente negli ambienti di lavoro.

**Summary** (*Aromatic polycyclic hydrocarbons in works with bituminous materials*). — In recent years bituminous materials have been frequently used in several industrial works for waterproofing, protection and insulation of many materials such as paper, (asphalted) cardboard, wood, etc. Constant components of these materials are the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), of which we know the biological activity and, for some of them, the cancerogenic effects. The aim of this work is to evaluate the possible risk from exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons for workers in operations with bituminous materials. By an analytical method for the determination of PAH, we have examined the polycyclic aromatic hydrocarbons in asphalt, air-blown asphalt, tars and, then, in fumes from hot treatments of those materials. After analysing the fumes developed under controlled conditions, in laboratory, and those taken from work-environment, we have reported the results of our search.

## BIBLIOGRAFIA

1. KIRK-OTTWER. 1968. In: *Encyclopedia of chemical technology* vol. II, p. 762.
2. HELKINS, H. B. 1951. In: *The chemistry of industrial toxicology*, Wiley, New York, p. 174.
3. BROCCO, D., M. POSSANZINI & L. ZOCOLILLO. 1973. Determinazione dei composti polinucleati nel materiale particellare. *Ann. Ist. Super. Sanità*. **9**: 409-416.
4. EXKARDT, R. E. 1959. *Industrial carcinogenes*, Grune and Stratton, New York, pp. 13-27.
5. FANNICK, N., L. T. GONSHOR & J. SHOCKLEY, Jr. 1972. Exposure to coal tar pitch volatile at coke ovens. *Amer. Ind. Hyg. Ass. J.* **33**: 461-468.
6. LAUTHER, P. J., B. T. COMMINS & R. E. WALLER. 1965. A study of the concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in gas works retort houses. *Brit. J. Ind. Med.* **22**: 13-20.
7. MASEK, V. 1973. Coal tar pitch volatiles in the air of work places. *Zentralbl. Arbeitsmed Arbeitsschutz*. **23**: 225-229.
8. DOLL, R., R. E. W. FISHER, E. J. GAMMON, W. GUNN, G. O. HUGAES, F. H. TYRER & W. WILSON. 1965. Mortality of gasworkers, with special reference to cancers of the lung and bladder, chronic bronchitis and pneumoconiosis. *Brit. J. Ind. Med.* **22**: 1-12.
9. C.N.R. L.I.A. 1970. *Metodi analitici per gli inquinanti atmosferici*. Cap. VI, pp. 10-18.
10. KOSTANTINOVA, M. A. 1965. *Fluorimetric analysis*. I.P.S.T. Jerusalem, p. 182.
11. HERCULES, D. M. 1966. *Fluorescence and fosforescence analysis*. Interscience Publ., New York, p. 85.
12. LANDOLT-BÖRNSTEIN. 1967. *Luminescence of organic substances*. Vol. 3.
13. Amer. Soc. Test. Mat. 1964. *Book of ASTM stand.* part. 18, p. 963.
14. GRIMMER, G. & A. HILDEBRANDT. 1965. Kohlenwasserstoffe in der umgebung des menschen. *J. Chromatogr.* **20**: 89-99.
15. PIERCE, R. C. & M. KATZ. 1975. Determination of atmospheric isomeric polycyclic arenes by thin-layer chromatography and fluorescence spectrofotometry. *Anal. Chem.* **47**: 1743-1748.
16. American Conference of Governmental Industrial Hygienists (A.C.C.I.H.). 1975. *T.L.V.S. for chemical substances in the workroom environment*.

## Determinazione del piombo atmosferico

S. CERQUIGLINI MONTERIOLO, F. D'INNOCENZIO e G. ZIEMACKI

*Laboratori di Chimica, Istituto Superiore di Sanità, Roma*

Il rilevamento del piombo atmosferico è attualmente oggetto di grande interesse, non solo in alcune zone che presentano particolari problemi di inquinamento atmosferico di origine industriale, ma soprattutto nelle aree urbane e metropolitane o comunque soggette a contaminazione di origine autoveicolare.

La quasi totalità del piombo presente nell'aria (più del 90 %), si trova nella frazione particellare più minuta dell'aerosol — più dell'80 % in quella avente diametro medio minore o uguale a  $0,5 \mu$  [1] — e proviene dalla combustione nei motori ad accensione comandata, di benzine contenenti antide-tonanti piomboalchilici. I composti organici del piombo, come tali, possono essere immessi nell'aria solo attraverso perdite per evaporazione da serbatoi in genere o da alcune parti del motore a scoppio. Il rilevamento sistematico dei composti piomboalchilici nell'aria è circoscritto ad alcuni particolari tipi di ambienti di lavoro, nei quali vanno inclusi anche le pompe di benzina ed i garages o parcheggi sotterranei.

Dal punto di vista igienico-sanitario, il problema è soprattutto quello di proteggere la popolazione dagli effetti dell'esposizione al piombo inorganico presente negli aerosol urbani, oltre che in quelli di determinate aree industriali, dato che tale esposizione interessa un elevato numero di soggetti. Infatti, i criteri di qualità e gli eventuali standard di qualità per il piombo atmosferico attualmente in discussione in sede Comunitaria, riguardano proprio la concentrazione del piombo particellare nell'aria [2].

La necessità di armonizzare le metodiche attualmente usate per il rilevamento di quest'ultima è molto sentita; notevoli sforzi in questo senso sono stati compiuti, dal 1971, dalla Commissione delle Comunità Europee (C.C.E.), attraverso programmi internazionali di armonizzazione delle misure ai quali l'Istituto Superiore di Sanità ha partecipato sin dall'inizio.

Le diverse metodiche attualmente in uso per la determinazione della concentrazione di piombo particellare presente nell'aria comprendono le

seguenti tre fasi: 1) prelevamento del campione di aerosol, 2) trattamento del campione 3) analisi del campione.

Il prelevamento della frazione particellare dell'aerosol viene eseguito in genere per filtrazione attraverso filtri di esteri di cellulosa (membrane micropori aventi pori del diametro di  $0,45 \mu\text{m}$ ) oppure attraverso filtri di fibra di vetro o di carta. La raccolta delle polveri atmosferiche mediante campionatori differenziali o precipitatori elettrostatici viene eseguita solo in casi particolari.

La successiva fase di trattamento del campione ha per scopo la preparazione di una soluzione contenente il piombo prelevato nella forma più idonea alla sua successiva determinazione. In questa fase vengono generalmente adoperate tecniche di mineralizzazione del filtro a caldo o a freddo che utilizzano l'acido nitrico a diverse concentrazioni, oppure miscele di acido nitrico con acido perclorico, o con acido solforico, o con perossido di idrogeno. In alcuni casi si utilizza una calcinazione del filtro a bassa temperatura in atmosfera di ossigeno utilizzando speciali forni.

Per l'ultima fase, e cioè per quella della determinazione analitica, sono attualmente in uso diverse metodiche, e cioè, la spettrofotometria di assorbimento atomico, la spettrofotometria utilizzando una reazione colorimetrica (reazione al ditizone), la fluorescenza a raggi X, l'attivazione neutronica, la voltammetria anodica, ecc., delle quali le due prime sono indubbiamente le più diffuse.

Nel considerare criticamente le tre fasi citate allo scopo di individuare le possibili cause di divergenza dei risultati analitici, è apparso subito evidente che tali cause si devono ricercare soprattutto nella prima e nella terza di esse, dato che le tecniche di mineralizzazione impiegate, se valutate in dettaglio, sono abbastanza omogenee. A questo riguardo, è interessante considerare alcune notizie che emergono dal « Primo rapporto sulle concentrazioni di piombo atmosferico nella Comunità Europea » [3], rapporto eseguito sulla base dei dati rilevati in 43 postazioni di prelievo esistenti in 6 Paesi europei (Belgio, Francia, Germania, Italia, Paesi Bassi e Inghilterra). Queste postazioni fisse di rilevamento del piombo atmosferico non sono state affatto selezionate per il metodo impiegato ma costituiscono l'insieme di postazioni fisse note alla Commissione di esperti che potevano fornire i dati relativi al piombo atmosferico con la continuità richiesta per poter essere inseriti nella relazione.

In esse le tre fasi che costituiscono il metodo analitico per il piombo atmosferico, vengono sviluppate mediante diverse tecniche; la percentuale di siti di prelievo nei quali ogni tecnica è applicata è stata calcolata e riportata nella Tab. 1.

Dalle percentuali di applicazione riportate nella tabella appare evidente come la maggiore diversità delle tecniche impiegate si trovi proprio nella

TABELLA 1

**Frequenze di applicazione delle diverse tecniche usate nelle fasi che costituiscono l'intero procedimento analitico per il piombo atmosferico, calcolate per 43 postazioni di prelievo situate in 6 Paesi della Comunità Europea (\*)**

FASE ANALITICA	Tipo di tecnica impiegato e percentuale di applicazione	
Prelievo . . .	Filtrazione dell'aerosol: 100 %	Tipo di filtro { <ul style="list-style-type: none"> <li>1) Membrana micropori (porosità 0,45 µm) : 34,2 %</li> <li>2) Fibra di vetro : 47,4 %</li> <li>3) Nastro di carta : 16,2 %</li> </ul> Flusso di aria { <ul style="list-style-type: none"> <li>1) Da 1,4 a 17 litri/min : 83,7 %</li> <li>2) Da 800 a 1000 litri/min : 16,3 %</li> </ul>
Trattamento del campione . . .	Con acido nitrico: 90,7 % Calcinazione a 360° C in atmosfera di ossigeno: 9,3 %	Con solo acido nitrico : 83,7 % Con acido nitrico e acido perclorico : 7,0 %
Analisi . . . . .	Spettrometria di assorbimento atomico : 83,7 % Spettrofotometria (reazione al ditizone): 16,3 %	

(\*) Valori elaborati a partire dai dati riportati nella pubblicazione EUR 4982 (1973) a cura della Commissione delle Comunità Europee.

fase di prelevamento del campione. D'altro canto i due metodi analitici più diffusi e cioè l'assorbimento atomico ed il metodo del ditizone sono ormai ampiamente collaudati da una lunga esperienza e, pur avendo in molti aspetti caratteristiche diverse, possono considerarsi di affidabilità confrontabili se eseguiti da analisti con una buona esperienza.

Le condizioni di prelievo del campione di particelle, invece, data la natura stessa del tipo di materiale da separare, sono estremamente critiche ed il campione ottenuto può essere, sia qualitativamente che quantitativamente, dipendente da svariati fattori tra i quali la localizzazione del prelevatore, il tipo di filtro usato per la raccolta della polvere, il flusso di filtrazione e la durata del prelievo.

In questa nota vengono presentati i risultati ottenuti nella sperimentazione dell'incidenza dei fattori citati sulla fase di campionamento del piombo atmosferico; alcuni risultati di ricerche analoghe vengono anche riportati a scopo di confronto.

In tutte le prove eseguite, i filtri, a seconda del loro tipo, sono stati trattati come di seguito descritto. Viene anche riportato il metodo utilizzato

nella successiva fase di determinazione del piombo in tutte le soluzioni nitriche ottenute.

a) *Filtri a membrana micropori*: i filtri sono stati trattati secondo la tecnica riportata nell'appendice n. 10 del regolamento n. 332 di applicazione della legge 13 luglio 1966, n. 615 [4].

b) *Filtri di fibra di vetro*: un'aliquota del filtro viene trattata a temperatura di ebollizione con 16 ml di  $\text{HNO}_3$  3,6 N (esente da piombo) per la durata di 30 min. La soluzione ottenuta viene quantitativamente trasferita in un matraccio tarato da 25 ml, lavando il residuo del filtro con piccoli volumi di acqua distillata tiepida esente da piombo e portando a volume con acqua distillata esente da piombo.

*Determinazione del piombo nella soluzione del campione*: la determinazione del piombo nelle soluzioni nitriche ottenute è stata eseguita mediante spettrometria di assorbimento atomico utilizzando una lampada a catodo cavo di piombo alimentata a microonde e fiamma di aria-propano. La riga analitica usata per le letture è quella corrispondente a 283,3 nm.

Per la taratura del metodo è stata usata una soluzione standard di  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

L'ubicazione delle postazioni di prelievo del piombo atmosferico così come la durata dei prelievi stessi, hanno un peso decisivo sul significato dei risultati analitici. Ciò è facilmente intuibile se si ricorda che il 97 % del piombo presente nell'aria deriva dal traffico autoveicolare [5], che per la sua stessa natura costituisce una sorgente di emissioni molto variabile.

Il Gruppo di Esperti per l'armonizzazione delle misure del piombo atmosferico creatosi in seno al Comitato Aspetti Sanitari della C.C.E., ha raccomandato, al termine della riunione tenutasi il 14 e 15 ottobre 1971, che le misure vengano effettuate in due tipi di postazioni: 1) postazioni situate in aree di traffico e, 2) postazioni situate nelle zone residenziali. Nelle aree di traffico le stazioni di prelievo vanno disposte sul marciapiede a 1,5 m dal livello del suolo ed il prelievo dei campioni va effettuato per una durata di 4 ore, coincidente con il periodo di maggior traffico (più di 1000 veicoli ora). Nelle zone residenziali, l'apparecchio di prelievo va posto in zona urbana e suburbana, in siti lontani almeno 50 m dalle arterie di grande traffico (500 veicoli/giorno), ad una altezza tra 1,5 e 15 m dal suolo, ed il prelievo va effettuato per la durata di 24 ore. Si ottiene in questo modo un quadro della esposizione al piombo atmosferico sia nei punti dove la concentrazione dell'inquinante è presumibilmente maggiore, ma dove l'esposizione non è continua e interessa solo una parte della popolazione, sia nelle zone di minore concentrazione dove, però, tutta la popolazione si trova esposta in forma permanente.

Si noti che nelle zone residenziali l'altezza di prelievo è stata fissata con una certa elasticità, mentre per le aree di traffico, invece, l'altezza fissata dovrebbe all'incirca corrispondere al livello di inalazione da parte dei pedoni.

Allo scopo di controllare le variazioni della concentrazione di piombo atmosferico con l'altezza dei prelievi, sono state da noi eseguite un certo

numero di coppie di determinazioni simultanee tutte identiche nelle modalità del prelievo (eseguito con filtri a membrana micropori di porosità 0,45  $\mu\text{m}$ , flusso di filtrazione 15 litri/min e durata di prelievo di 4 ore) e dell'analisi del campione; per ogni coppia, però, un campione era prelevato a 1,5 m dal suolo e l'altro a circa 15 m dal suolo. I risultati ottenuti vengono riassunti nella Tab. 2 dove sono stati anche inclusi risultati di prove analoghe eseguite nella città di Rotterdam [6]. I dati da noi ottenuti corrispondono a prelievi eseguiti in ore di traffico (4 ore) mentre i dati di Rotterdam si riferiscono a 24 ore; i primi indicano chiaramente che le differenze nella concentrazione di piombo atmosferico osservate per una variazione da 1,5 a 15 m nell'altezza di prelievo consentono di ricavare un valore del gradiente verticale che, riportato alla concentrazione media di piombo atmosferico rilevata, rientra nell'errore sperimentale della determinazione analitica. Dai risultati ottenuti nel Laboratorio olandese, che ha sperimentato in zone di concentrazione di piombo atmosferico più basse, appare un certo gradiente negativo con l'aumentare dell'altitudine per valori di questa ultima superiori ai 15 m.

La durata del prelievo ha, ovviamente, una grande incidenza sul significato dei risultati ottenuti, non solo nelle aree di traffico, ma anche nelle zone residenziali; ne costituiscono un esempio i valori rilevati a Londra in una postazione classificata come «zona residenziale» [3]. La concentrazione media di piombo atmosferico relativa al semestre luglio-dicembre 1971, calcolata a partire da misure eseguite nello stesso punto e con lo stesso me-

TABELLA 2

**Variazione della concentrazione del piombo atmosferico  
con l'altezza del prelievo**

LABORATORIO	Altezza di prelievo (m)	Pb valore medio ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Gradiente verticale (%Pb/m altezza)	Durata dei prelievi (ore)	Numero di prove
Istituto Superiore di Sanità Roma	1,5	2,063	+ 0,06	6	48
	15	2,083			
Air Pollution Laboratory - Rotterdam (*)	16	0,413	- 0,14	24	110
	41	0,399			
	72	0,375	- 0,06		
	108	0,366			

(\*) Dati comunicati dal dott. J. E. Evendijk esperto del gruppo ad hoc C.C.E. per l'armonizzazione dei metodi di determinazione del piombo atmosferico, nella seduta di ottobre 1972 del citato gruppo.

todo, è pari a  $1.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$  se dedotta da misure di 24 ore, sale a  $1,62 \mu\text{g}/\text{m}^3$  se dedotta da misure prese dalle 8 alle 19 e raggiunge  $2,35 \mu\text{g}/\text{m}^3$  se dedotta da misure orarie dalle 9 alle 10.

Le condizioni di filtrazione hanno anche un peso determinante sul tipo di campione prelevato, e dato che l'aerosol di piombo è praticamente sub-micronico, il tipo di filtro usato, e cioè la sua efficienza di campionamento per questo tipo di particelle è fondamentale; le efficienze di campionamento per i filtri a membrana micropori (porosità media  $0,45 \mu\text{m}$ ) e per i filtri di fibra di vetro di idonea porosità sono dell'ordine del 99,9 % mentre per i filtri di carta è più bassa (97 % per particelle di diametro medio  $0,6 \mu\text{m}$  per la carta Whatman n. 1).

I flussi di campionamento usati sono in genere dell'ordine di alcuni litri/min quando venga impiegato il metodo « a piccolo volume » oppure dell'ordine del  $\text{m}^3/\text{min}$  quando venga impiegato il metodo « a grande volume ».

Per confrontare i due metodi, sono stati predisposti una serie di prelevamenti in parallelo sia in area di traffico che in zona residenziale.

Per ogni coppia di prelievi sono stati installati due idonei prelevatori (1) e (2). Nel prelevatore (1) è stato montato un filtro circolare a membrana micropori di porosità  $0,45 \mu\text{m}$  e diametro 47 mm. Il flusso di prelievo si è mantenuto a 15 l/min. Nel prelevatore (2) è stato montato un filtro di fibre di vetro Schleicher & Schüll n. 9 di dimensioni  $25 \times 20$  cm. Il flusso di prelievo è stato di circa  $2 \text{ m}^3/\text{min}$ . La durata di prelievo, identica per i due prelevatori funzionanti contemporaneamente, è stata di 4 ore nelle zone di traffico e di 24 ore nelle zone residenziali.

I filtri micropori sono stati analizzati *in toto*.

Dei filtri di fibra di vetro è stata analizzata una aliquota pari a 1/5 della superficie esposta.

Nella Tab. 3 sono stati riportati i risultati ottenuti. Nella stessa tabella a scopo di confronto, si riportano i valori dedotti da prove analoghe eseguite dal gruppo FEEMAS nella città di Torino, nonché i valori dedotti dai risultati di un programma di armonizzazione delle misure del piombo atmosferico coordinato dalla C.C.E. ed eseguito da 9 laboratori europei, tra cui l'Istituto Superiore di Sanità. Queste ultime prove sono, però, diverse in quanto i laboratori partecipanti hanno adoperato per l'analisi il proprio metodo analitico (spettrometria di assorbimento atomico con e senza fiamma, fluorescenza a raggi X e spettrofotometria con ditizione), per cui il confronto comprende l'intera metodica analitica, ciononostante, in questo caso il rapporto tra i due tipi di determinazione ha un valore di circa 1,2.

Nel considerare i dati della Tab. 3 si deve tener presente che le differenze sostanziali tra i due tipi di prelevamento sono le seguenti: 1) maggiore affidabilità della misura del volume di aria prelevato nel caso del piccolo volume; 2) a parità di concentrazione di piombo atmosferico il campionatore a piccolo volume raccoglie un campione di polveri sospese circa 100 volte minore

TABELLA 3

**Confronto tra tecnica di prelevamento a grande volume (H.V.)  
e tecnica di prelevamento a piccolo volume (L.V.) in zone di traffico (T)  
ed in zone residenziali (R)**

Laboratorio N. di prove	Zona	Metodo di preleva- mento	Pb atmosferico medio ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$r = \text{HV}/\text{LV}$	$\Delta = \text{HV} - \text{LV}$ Valori massimi osservati per:	
					+1%	-1%
I.S.S. 13 . . . . .	T	H. V.	1,13	0,79	nessuno	- 23,7
		L. V.	1,43			
14 . . . . .	R	H. V.	0,85	0,89	+ 7,7	- 22,1
		L. V.	0,95			
FIAT 29 . . . . .	T	H. V.	8,43	1,02	+ 10,0	- 6,5
		L. V.	8,60			
C.C.E. 59 . . . . .	T	H. V.	3,96	1,19	+ 32,0	- 8,9
		L. V.	3,32			
71 . . . . .	R	H. V.	0,77	1,20	+ 23,0	- 22,9
		L. V.	0,64			

di quello ottenuto con il grande volume, per cui il primo metodo richiede l'uso di un metodo analitico di più alta sensibilità; 3) la velocità di filtrazione nel metodo a grande volume va da 40 a 60 cm/sec, mentre in quello a piccolo volume si trova nell'ambito da 2,2 a 28 cm/sec; 4) essendo i flussi impiegati nei metodi a grande volume dell'ordine dei 100 m<sup>3</sup>/ora, per ottenere le velocità di filtrazione prima citate, tali metodi impiegano filtri di grande superficie (400-500 cm<sup>2</sup>) se confrontati con le superfici filtranti dei metodi a piccolo volume (in genere attorno ai 10 cm<sup>2</sup>); 5) le difficoltà pratiche, derivate dalla maggiore grandezza dei filtri, che si presentano nel trattamento acido necessario per la preparazione delle soluzioni dei campioni ottenuti con il metodo a grande volume vengono superate dividendo il campione stesso in aliquote delle quali una sola viene analizzata; 6) i filtri più usati per il prelevamento a grande volume sono quelli di fibra di vetro che, però, hanno un bianco di piombo non trascurabile, mentre i filtri micropori usati per il prelievo a piccolo volume sono privi di piombo.

In considerazione di quanto ultimamente detto, abbiamo ritenuto interessante controllare, sui filtri di fibra di vetro Schleicher & Schüll n. 9, utilizzati per il prelievo di campioni a grande volume, la distribuzione sulla superficie del filtro sia del bianco che del campione di piombo prelevato.

Le prove sono state eseguite su filtri rettangolari di  $25 \times 20$  cm. esposti o non. Ad ogni filtro è stato ritagliato un bordo di 1 cm. corrispondente alla parte che non viene esposta quando il filtro è montato sul portafiltro; il rettangolo rimanente è stato diviso in 25 aliquote rettangolari esattamente uguali, che sono state analizzate mediante spettrometria di assorbimento atomico.

Un esempio dei risultati ottenuti è illustrato nella Fig. 1, dove si può osservare graficamente la distribuzione dei valori sulla superficie filtrante nel caso di un filtro non esposto (bianco) e nel caso di un filtro contenente il campione di piombo atmosferico prelevato. Per ogni aliquota analizzata è stato determinato il peso a scopo di controllo; il peso medio dei rettangoli analizzati, con l'indicazione della deviazione standard, è riportato in calce ad ogni illustrazione. Il valore medio del bianco, risulta pari a  $2,4 \mu\text{g} \pm 0,5 \mu\text{g}$  di piombo, per ogni aliquota di filtro analizzata, il che introduce qualche incertezza nel calcolo finale della concentrazione di piombo, che comporta la sottrazione di una aliquota del valore del bianco totale dei filtri utilizzati per una serie di misure.

La Tab. 4 riassume i risultati delle prove di distribuzione del campione di piombo sul filtro a grande volume. La differenza massima di piombo analizzato tra due aliquote è del 18,9 %, la minima è del 2,1 %. Il totale dei risultati ricavati in queste prove è in corso di elaborazione statistica; le prime osser-

1.6	2.3	3.1	2.6	2.4
2.5	1.3	2.4	2.8	3.3
2.3	2.5	1.3	3.3	1.8
3.2	2.0	2.7	2.4	2.6
2.2	2.7	2.5	2.3	1.6

Peso medio di ogni aliquota analizzata =  $106,33 \pm 2,17$  mg.

47.0	46,9	45,8	50,0	49,3
49,3	42,0	45,0	46,5	50,3
48,7	50,8	45,3	51,8	48,0
45,7	50,0	49,3	46,0	43,5
47,8	46,3	43,5	45,1	42,0

Peso medio di ogni aliquota analizzata =  $111,58 \pm 2,68$  mg.

Superficie totale analizzata = 414 cm<sup>2</sup>

Fig. 1. - A sinistra: distribuzione dei valori del bianco di piombo (in  $\mu\text{g}$ ) su un filtro di fibra di vetro Schleicher & Schüll n. 9.

A destra: distribuzione dei valori di piombo determinati sul deposito di polveri atmosferiche ottenuto per filtrazione a grande volume su un filtro dello stesso tipo.

vazioni che adesso veniamo ad esporre già indicano che la pratica, necessaria nel caso dei prelievi con grande volume, di analizzare solo una aliquota del filtro ed estrapolare il risultato al totale del campione prelevato può introdurre un errore non trascurabile. Si segnala infine che uno studio simile condotto da Pierce e Meyer [7] su filtri micropori di superficie 112 cm<sup>2</sup>, contenenti campioni di piombo atmosferico nell'ambito tra 420 e 2912 µg porta gli AA. a raccomandare l'analisi del filtro *in toto* anziché dividerlo ed analizzare solo un'aliquota.

Dalla sperimentazione sull'incidenza dei diversi fattori tecnici che caratterizzano il prelevamento del campione di aerosol per la determinazione del piombo atmosferico si conclude infine quanto segue:

- 1) La tecnica di prelievo del campione condiziona i risultati del rilevamento;
- 2) È opportuno, nell'eseguire i prelievi, armonizzare la metodica impiegata con le raccomandazioni della C.C.E. per quanto riguarda l'ubicazione dei prelevatori e la durata del prelievo stesso;
- 3) È necessario, nel riportare i risultati analitici, specificare se il prelievo è stato eseguito con la tecnica del piccolo volume oppure con quella del grande volume. Ciò anche perché è molto probabile che la diversità dei flussi di prelievo impiegati selezioni di fatto un diverso spettro diametrico per le particelle che costituiscono il campione, che di conseguenza non può essere considerato qualitativamente identico per i due sistemi di prelievo. È opportuno

TABELLA 4

**Distribuzione del piombo atmosferico sul filtro di raccolta (metodo H.V.)**

Filtro N.	Pb DETERMINATO SU 1/25 DEL FILTRO			
	Valore massimo µg	Valore minimo µg	Valore medio µg	Valore mediano µg
1 . . . . .	51,8	42,0	47,0	46,9
2 . . . . .	49,8	43,8	47,3	48,0
3 . . . . .	118,0	105,5	108,6	106,0
4 . . . . .	90,5	81,3	84,9	83,3
5 . . . . .	19,8	17,5	18,6	19,1
6 . . . . .	15,8	12,8	13,8	13,3
7 . . . . .	37,0	33,4	34,9	34,8

a questo punto ricordare che il piombo atmosferico ha, a sua volta, una distribuzione nelle polveri atmosferiche che appare strettamente in rapporto con la loro classe diametrica:

4) Nell'usare il metodo « a grande volume », e qualora il filtro non venga totalmente analizzato, è consigliabile non limitare l'analisi ad una sola aliquota del filtro stesso, ma eseguire la determinazione in più aliquote mediando i risultati. La stessa precauzione dovrebbe essere presa nel determinare periodicamente il bianco per una serie di filtri. Tali precauzioni dovrebbero limitare gli errori derivati dalla non perfettamente omogenea distribuzione, sia del deposito di piombo, sia del bianco stesso sul filtro a grande superficie.

**Riassunto.** — Gli AA. discutono la determinazione analitica del piombo atmosferico, ponendo l'accento sull'importanza che riveste una buona standardizzazione delle condizioni di prelevamento del campione per ottenere risultati confrontabili.

Vengono dati i risultati sperimentali di uno studio su diverse tecniche di prelievo dell'aerosol. I parametri studiati comprendono: l'ubicazione del prelevatore, la durata del prelievo, il flusso di aspirazione dell'aria ed il tipo di filtro usato. In particolare è stato effettuato un confronto tra i metodi di prelevamento a grande ed a piccolo volume; è stata anche studiata la distribuzione del piombo sulla superficie dei filtri di fibre di vetro usati nella tecnica a grande volume, sia per il filtro non esposto (bianco) che per il filtro con il campione raccolto.

**Summary** (*Determination of airborne lead*). — The AA. discuss the analytical determination of airborne lead, pointing out the importance of a good standardization of the sampling conditions to obtain comparable data.

Results of an experimental study on several sampling techniques for lead in air particulates are reported. The investigated factors were: location of samplers, time and rate of sampling and type of filter used. The study includes the comparison of low and high volume sampling techniques, as well as the distribution of blank and deposited lead values on the surface of the glass fiber filter used in the high volume sampling technique.

Gli AA. ringraziano il sig. D. Bonanni per la collaborazione tecnica prestata nell'analisi di alcuni campioni di polveri atmosferiche.

#### BIBLIOGRAFIA

1. CERQUIGLINI MONTERIOLO, S., F. COTTA RAMUSINO, F. D'INNOCENZIO, & G. IELA. 1972. Comunicazione al XI Congresso della Soc. Chim. Italiana, Perugia.
2. C.C.E. Proposta di direttiva del Consiglio concernente le norme di qualità atmosferica per il piombo. Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee N. C. 151/29 (7 luglio 1975).

3. C.C.E. 1973. Concentrazioni del piombo atmosferico nella Comunità Europea. Relazione annuale: aprile 1971-marzo 1972. Doc. EUR 4982.
4. Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana; suppl. ordin. n. 145 del 9 giugno 1971.
5. ENGEL, R. E., D. I. HAMMER, R. J. M. HORTON, N. M. LANE & L. A. PLUMLEE. 1971. Environmental lead and public health. *Air Pollut. Contr. Office Publication n. AP-90*.
6. J. E. EVENDIJK. 1971. Report of some preliminary results of the determination of total lead in the ambient air of the city of Rotterdam.
7. PIERCE, J. O. & J. H. MEYER. 1971. Sampling and analysis considerations in evaluating levels of atmospheric lead. *Atmos. Environ.* 5: 811-813.