



Tabella 1. - *Dispersione di solventi (mg/m<sup>3</sup>) e indice cumulativo di rischio.*

N.	POSIZIONE DI PRELIEVO	Vernice utilizzata	Xilolo	Toluolo	MEK	MIBK	Ciclo esanone	Acetato di etile	Acetato di butile	Acetato di isobu- tile	Alcool isobu- tilico	Etil cel- losolve	Cello- solve acetato	I.R.
1	Addetto cabina 1	Mordente noce	42	32	8	—	2	—	16	20	<1	13	65	0,60
2	Addetto cabina 1	»	36	50	3	—	2	—	4	9	<1	36	122	0,93
3	Addetto cabina 1	»	33	19	9	—	2	—	<1	17	23	22	46	0,63
4	Addetto cabina 1	»	31	50	8	—	2	—	5	21	<1	53	157	1,17
		Valore medio ...	35,5	37,7	7	—	2	—	6,2	16,7	5,7	31	97,5	0,83
5	Addetto cabina 2	Fondo poliuretano	170	28	40	<1	<1	—	33	90	—	15	66	1,08
6	Addetto cabina 2	»	100	22	17	<1	1	5	18	51	—	12	34	0,65
7	Addetto cabina 2	»	170	26	35	<1	4	8	50	80	—	31	49	1,13
8	Addetto cabina 2	»	147	30	44	<1	2	10	40	83	—	31	71	1,17
		Valore medio ...	146,7	26,5	34	—	1,7	5,7	35,2	76	—	22,2	55	1
9	Addetto cabina 3	Fondo poliuretano	440	37	43	<1	2	11	60	100	—	31	41	1,81
10	Addetto cabina 3	»	330	35	27	<1	1	27	48	102	—	22	23	1,41
11	Addetto cabina 3	»	183	26	34	<1	1	7	49	79	—	36	30	1,10
		Valore medio ...	317,6	32,6	34,6	—	1,3	15	52,3	93,6	—	29,7	31,3	1,44
12	Addetto cabina 4	Opaco poliuretano	9	<1	13	9	1	—	<1	<1	<1	3	<1	0,08
13	Addetto cabina 4	»	20	1	17	13	2	—	7	<1	<1	5	<1	0,16
14	Addetto cabina 4	»	20	2	19	15	3	—	<1	<1	<1	10	2	0,20
15	Addetto cabina 4	»	32	<1	38	21	4	—	7	<1	<1	13	7	0,32
		Valore medio ...	20,2	1	21,7	14,5	2,5	—	3,5	—	—	7,7	2,2	0,19
16	Addetto cabina 5	Opaco poliuretano	33	<1	39	21	4	—	11	<1	<1	8	<1	0,27
17	Addetto cabina 5	»	22	1	16	13	3	—	12	<1	<1	10	<1	0,20
18	Addetto cabina 5	»	18	<1	28	11	4	—	6	<1	<1	12	<1	0,21
19	Addetto cabina 5	»	27	<1	22	13	4	—	6	<1	<1	14	<1	0,23
		Valore medio ...	25	—	26,2	14,5	3,7	—	8,7	—	—	11	—	0,23
		V.L.P. ...	435	300	590	410	200	800	600	600	150	185	270	<1

centrazioni medie dei solventi delle singole cabine si dimostri sempre assai contenuto. Ciò è spiegabile con l'uniformità e la ripetibilità delle condizioni operative. È facilmente rilevabile anche la vistosa differenza fra i valori delle concentrazioni atmosferiche di solventi riscontrate nelle cabine in cui viene applicato il fondo ed i valori riscontrati nelle cabine dove viene applicato l'opaco poliuretano. I risultati sono spiegabili con le differenze esistenti nel sistema di ventilazione delle cabine; mentre le cabine 2-3 presentano il tradizionale sistema di aspirazione delle cabine a velo d'acqua; sulle cabine 4 e 5 è installata anche una mandata d'aria pre-riscaldata dall'alto in corrispondenza dell'addetto oltre ad una aspirazione posta frontalmente al velo d'acqua dietro al carrello che sorregge pezzi appena verniciati. I dati relativi alle dispersioni di solventi confermano l'efficienza di un sistema così organizzato di mandata e ripresa d'aria che permette di veicolare all'esterno la maggior parte dei solventi che si disperdono nella zona di spruzzo così come in quella di deposito dei pezzi appena verniciati. La dispersione atmosferica di TDI è risultata in entrambi i casi sempre molto modesta raggiungendo una concentrazione media di  $0,02 \text{ mg/m}^3$  nelle cabine 2-3, ed una concentrazione media di  $0,03 \text{ mg/m}^3$  nella cabina 4-5; sempre inferiori anche ai severi limiti proposti dagli igienisti americani [3]. Così, modeste dispersioni di TDI nell'aria sono attribuibili sostanzialmente alla piccola percentuale di monomero diisocianico contenuta nel prodotto verniciante. Anche per quanto riguarda il corpuscolato totale non si osservano sostanziali differenze fra le cabine utilizzanti il fondo e l'opaco poliuretano ( $1,9 \text{ mg/m}^3$  nel primo caso,  $2,1 \text{ mg/m}^3$  nel secondo). Per quanto riguarda la carteggiatura, essa viene effettuata manualmente o con levigatrici orbitali sia su normali tavoli che su appositi banchi aspirati. A ciò corrisponde, in generale, un diverso inquinamento da polveri con ampia variabilità dei dati. Tale situazione è imputabile alla variabilità del carico di lavoro e al modo stesso di operare dei vari addetti, soprattutto nell'utilizzo delle pistole ad aria compressa, che servono per pulire i pezzi al termine della carteggiatura. Nonostante queste osser-

vazioni, emerge comunque la considerazione che le concentrazioni di polvere costituita da particelle di resina poliuretano derivante dal fondo riscontrate presso i banchi aspirati, dell'ordine di  $1 \text{ mg/m}^3$ , sono notevolmente più contenute rispetto a quelle riscontrate presso i tavoli dove non esistono aspirazioni ( $3-5 \text{ mg/m}^3$ ). L'analisi al microscopio ha evidenziato una prevalenza delle classi granulometriche molto fini (particelle di dimensione  $< 5 \mu$ ) dell'ordine dell'80%.

#### VALUTAZIONE DEGLI EFFETTI NOCIVI.

Su 10 verniciatori e su 17 carteggiatori è stato effettuato un completo studio clinico, con analisi ematochimiche, radiografiche e spirometriche. È stato inoltre somministrato un questionario sintomatologico appositamente predisposto per gli esposti a solventi [4]. Nel gruppo dei verniciatori (anzianità media 5 anni), sono risultati fortemente incidenti i disturbi irritativi del faringe e del laringe, mentre non erano significativi i sintomi nervosi da solventi. È stato però documentato un caso di asma da isocianati un anno prima dell'indagine. Nel gruppo dei carteggiatori (anzianità media 6 anni) è apparsa importante solo l'incidenza di irritazione al faringe. Non sono stati evidenziati effetti tossici cronici, né quadri di deposito intrapolmonare delle polveri. In definitiva, con l'uso di vernici poliuretano correttamente formulate (monomero TDI libero inferiore allo 0,3% nel preparato all'uso) le dispersioni di diisocianato sono minime, ma permane il rischio allergico. La nocività principale è quella da solventi, in stretta dipendenza dalla concezione dei sistemi di aspirazione; nelle nostre situazioni effetti irritativi da acetati, xilolo, glicoli, eteri sono stati constatati in relazione all'inquinamento delle cabine dotate solo di aspirazione frontale. La dispersione di polveri di resina poliuretano nella carteggiatura è risultata ancora importante malgrado le protezioni in atto. Per una esposizione media fino a 6 anni non vi sono stati segni di ritenzione polmonare o reazioni di tipo fibrotico.

#### BIBLIOGRAFIA

1. NIOSH. 1977. *Manual of analytical methods*. 2. ed., U.S. Dept. Hlth, Ed. Welf., Cincinnati, Ohio.
2. MARCALI, K. 1957. Microdetermination of toluendiisocyanates in atmosphere. *Anal. Chem.* **29**: 552-558.
3. NIOSH. 1978. *Criteria for a recommended standard occupational exposure to diisocyanates*. Publication N. 78-315.
4. GIRLA, A.M. 1980. Monitoraggio su lavoratori esposti. In: *Atti del Convegno Prodotti Vernicianti per il Legno, Tutela dell'Ambiente di Lavoro e Nuove Prospettive*. Frigerio (Ed.), DiEsseTi. pp. 159-185.

## Determinazione della concentrazione di vapori di N,N-dimetilformammide nell'aria degli ambienti di lavoro

V. RIMATORI, G. CARELLI, R. LA BUA e R. MARSILI

Istituto di Medicina del Lavoro, Università Cattolica del Sacro Cuore, Roma

**Riassunto.** - Viene descritto un metodo di campionamento su carbone attivo e di determinazione gascromatografica della N,N-dimetilformammide (DMF) in un impianto per la produzione di pezze in poliuretano. L'analisi della DMF campionata è stata effettuata per gascromatografia su Poropak Q e Tenax GC dopo estrazione con 2 ml di acetone per ogni 100 mg di carbone attivo. La deviazione standard dell'intero metodo è del 3,5%. Le medie dei valori ottenuti dai prelievi personali e di centro ambiente sono rispettivamente  $1,42 \pm 0,65$  e  $1,30 \pm 0,67$  mg/m<sup>3</sup>. Il metodo è utilizzabile anche in presenza di altri inquinanti e in altri ambienti di lavoro.

**Summary** (Gaschromatographic Determination of N,N-dimethylformamide (DMF) in the Workroom Air). - A charcoal sampling method and a gaschromatographic determination of N,N-dimethylformamide (DMF) in the air of a plant for the production of polyurethane lumps have been described. The analysis of DMF collected were performed by gaschromatography on Poropak Q and Tenax GC after extraction with 2 ml acetone/100 mg charcoal, with a mean recovery of  $85 \pm 2\%$ . The relative standard deviation of the entire procedure was 3.5%. Stationary and personal samplings gave as result mean values of  $1.30 \pm 0.67$  and  $1.42 \pm 0.65$  mg/m<sup>3</sup>. The method is particularly suitable in instances where other pollutants are present, and therefore can be used also for other workareas.

La dimetilformammide (DMF) per le sue ottime proprietà solventi è largamente impiegata nell'industria chimica, nel campo delle fibre sintetiche, in particolare nella produzione di poliuretani. La DMF manifesta la sua tossicità sia attraverso le vie respiratorie che per contatto [1]. Infatti i valori limite TLV-TWA e TLV-STEL, rispettivamente 30 e 60 mg/m<sup>3</sup>, adottati dalla Associazione degli Igienisti Industriali Americani per l'anno 1981, portano la notazione *cite* in corrispondenza dell'inquinante. Scopo del presente lavoro è la descrizione di un metodo di campionamento della DMF con tubicini riempiti di carbone attivo, e successiva determinazione gascromatografica. Per verificare l'efficienza del metodo, sono stati effettuati campionamenti a concentrazioni note di DMF in aria, rilevando poi spettrofotometricamente i vapori a 215,4 nm [2]. L'equazione

di Freundlich [3] applicata al campionamento, calcolata sperimentalmente, è risultata la seguente:

$$r_{10} = 514 C^{-0,1416}$$

Si può calcolare, ad esempio, che è possibile campionare al flusso di 0,1 l/min per 190 min alla concentrazione di 1000 mg DMF/m<sup>3</sup>, con una perdita inferiore all'1%.

### CICLO PRODUTTIVO.

I campionamenti sono stati effettuati in un impianto di produzione di pezze di poliuretano dove la DMF veniva usata come solvente in contenitori ermeticamente chiusi; gli operatori non venivano a contatto con la DMF se non durante i prelievi di controllo, effettuati per mezzo di valvole di drenaggio. Questi recipienti venivano aperti solo in occasione di operazioni particolari che gli addetti eseguivano muniti di adatte protezioni individuali (tute impermeabili, stivali, copricapo, maschere antigas).

### CAMPIONAMENTO ED ANALISI.

L'aria ambientale è stata campionata attraverso tubicini di vetro, diametro interno di circa 5 mm, contenenti due strati di carbone attivo Merck per gascromatografia 20/35 mesh, rispettivamente di 100 e 60 mg, separati da lana di roccia, ad un flusso di campionamento, variabile da 0,10 a 0,16 ml/min, costante per ogni tubicino. L'aria ambientale veniva aspirata mediante pompa Casella mod. 3900/I a sicurezza intrinseca. Le due frazioni dei tubicini vengono estratte separatamente con due ml di acetone per analisi Merck. La resa di estrazione è dell' $85 \pm 2\%$  nel range di concentrazioni riscontrate. Le analisi della DMF sono state effettuate con gascromatografi mod. 900 (Perkin-Elmer) e mod. 5700 A (Hewlett & Packard) su colonna di Poropak Q 80/100 mesh, di 2 m  $\times$  1/8" in acciaio, in isoterma a 180 °C, sotto flusso di azoto di 30 ml/min e su colonna di Tenax GC 60/80 mesh, 2 m  $\times$  1/8" in isoterma a 120 °C al flusso di azoto di 25 ml/min. Rivelatore a ionizzazione di fiamma, registratore mod. 56 Hitachi. Le analisi sono state effettuate con il metodo dello standard in-

terno o esterno. Come standard interno è stato usato glicol etilenico monoetiletere acetato.

La deviazione standard, relativa al campionamento e all'analisi, con il metodo dello standard esterno, è risultato essere al massimo pari al 3,5%. Il limite di rivelabilità per 6 ore di campionamento a 0,1 l/min per 0,01 mg DMF/tubicino, corrisponde a circa 0,25 mg/m<sup>3</sup>. Il metodo analitico descritto è stato provato in una indagine nel corso della quale sono stati effettuati campionamenti in una zona di centro ambiente e in corrispondenza della zona di respirazione di un addetto. I valori ottenuti sono riportati in Tab. 1. Il valore di 9,2 mg/m<sup>3</sup> si riferisce ad un prelievo di centro ambiente durato circa 150 min nel corso del quale veniva effettuata la pulizia della vasca, lavorazione che dava luogo ad una maggiore diffusione di DMF nell'ambiente. In corrispondenza dell'addetto, i valori riscontrati variano da 1,2 mg/m<sup>3</sup> nelle condizioni normali di marcia, a 15,8 mg/m<sup>3</sup> quando, in un campionamento durato circa 210 min, l'addetto ha lavorato per circa 3 min in prossimità della vasca aperta. L'operazione di pulizia della vasca, effettuata dagli operatori con i mezzi di protezione, dà luogo ad una concentrazione nell'aria di circa 160 mg/m<sup>3</sup> nei primi 30 min. Il valore di circa 330 mg/m<sup>3</sup>, riscontrato in questa stessa fase lavorativa, è stato ottenuto interrompendo il campionamento durante le pause. Durante la pulizia rulli, sono stati riscontrati 54 mg/m<sup>3</sup> di DMF. I risultati riportati nella Tab. 2 si riferiscono a prelievi effettuati sia nelle posizioni di centro ambiente che seguendo gli addetti durante i tre turni lavorativi, per un periodo di 9 giorni, della durata di un turno lavorativo. I valori di 9,5 mg/m<sup>3</sup> (centro ambiente), 67,7 e 4,8 mg/m<sup>3</sup> (campionamenti sull'addetto) sono stati rilevati durante operazioni saltuarie effettuate a vasca aperta, con protezioni individuali. I valori medi relativi ai campiona-

menti personali ( $1,42 \pm 0,65$  mg/m<sup>3</sup>) e di centro ambiente ( $1,30 \pm 0,67$  mg/m<sup>3</sup>) sono tra loro assai vicini. Nel calcolo delle medie non sono stati presi in considerazione i dati relativi ad operazioni particolari.

Tabella 1. - Concentrazione della DMF in mg/m<sup>3</sup> e durata dei prelievi.

Posizione del prelievo	Durata del prelievo in min	DMF in mg/m <sup>3</sup>
Prelievo sull'addetto .....	205	3,2
	90	1,2
	220	15,8
	25	160,0
	19	330,0
	15	
	15	54,0
	20	
Centro ambiente .....	190	1,5
	90	4,1
	250	3,4
	390	9,2

#### CONCLUSIONI.

Si nota come i valori di concentrazione di DMF riscontrati in corrispondenza dell'area di respirazione dell'addetto si mantengano al di sotto dei limiti consentiti, ad esclusione di operazioni particolari e saltuarie, come la pulizia della vasca e la rollatura, dove si supera il TLV-STEL, e nelle quali, tuttavia, gli operatori indossano idonei mezzi protettivi individuali.

Tabella 2. - Concentrazione di DMF espressa in mg/m<sup>3</sup>.

	Centro ambiente			In corrispondenza dell'area di respirazione dell'addetto		
	I turno	II turno	III turno	I turno	II turno	III turno
Primo giorno .....	—	0,6	—	—	1,0	—
Secondo giorno .....	0,7	1,5	2,1	1,0	1,5	1,5
		1,1				
Terzo giorno .....	1,0	9,5	0,9	1,0	67,7	0,7
		(rolla)			(rolla)	
Quarto giorno .....	1,4	0,9	1,0	2,3	1,0	2,5
Quinto giorno .....	2,5	1,5	0,9	1,5	1,1	0,8
Sesto giorno .....	0,9	1,0	1,0	0,8	4,8	0,6
Settimo giorno .....	0,6	—	—	1,4	—	—
Ottavo giorno .....	2,1	3,0	2,5	2,6	2,9	1,5
Nono giorno .....	1,0	0,8	0,9	1,3	1,5	1,3

#### BIBLIOGRAFIA

1. LAUWERYS, R.R., KIVITS, A., LHOIR, M., RIGOLET, P., HOUBEAU, D., BUCHET, J. & ROELS, H.A. 1980. Biological surveillance of workers exposed to dimethylformamide and the influence of skin protection on its percutaneous absorption. *Int. Arch. Occup. Health*, **45**: 159-165.
2. RIMATORI, V. & CARELLI, G. Active charcoal sampling and gaschromatographic determination of N,N-dimethylformamide in air samples from a polyurethane plant. *Scand. J. Work Environ.* (in stampa).
3. NELSON, G. & HARDER, C. 1976. Respirator cartridge efficiency studies: VI. effect of concentration. *Am. Ind. Hyg. Assoc.* **37**: 205-216.

## Determinazione degli idrocarburi aromatici polinucleati (PAH) negli oli, negli aerosol di oli e nei fumi in genere

L. POZZOLI e D. COTTICA

Fondazione Clinica del Lavoro - Centro Ricerche di Fisiopatologia e Sicurezza del Lavoro - II Cattedra di Medicina del Lavoro, Università degli Studi, Pavia

**Riassunto.** - Viene descritta una metodica per la determinazione degli idrocarburi aromatici policiclici negli oli e negli aerosol in genere. Dagli oli i PAH vengono estratti con solventi vari. Dall'aerosol depositato su filtro i PAH vengono estratti con bagno ad ultrasuoni. Il solvente di estrazione viene analizzato in Gas-Massa con colonne capillari. Sono stati determinati 10 PAH. Vengono riportati risultati di analisi per 15 campioni di olio e il confronto tra dati ottenuti da oli freschi e usati e da oli e aerosol corrispondente.

**Summary** (Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Oils and their Aerosols). - In this paper, a method for the analysis of PAH in oils and their aerosols is described. PAHs are drawn out from oils by means of various solvents. PAHs are drawn from filters collected aerosols by means of solvents in an ultrasonic bath. The extracted solvent is analyzed by gas-mass equipped with capillary column. Ten PAHs are determined. The analytical data of 15 samples of oils are then reported and a comparison between new and used oils and between oils and their correspondent aerosols is drawn.

L'impiego degli oli da taglio e da lubrificazione nell'industria in genere e in quella metalmeccanica, in particolare, ha sempre posto dei seri problemi per i possibili loro effetti nocivi, legati ovviamente alla composizione dell'olio, ivi comprese le impurezze e i prodotti di trasformazione. Il rischio da oli si configura, nell'esposizione professionale, per via cutanea e per via inalatoria. Gli oli di uso industriale derivano in massima parte dai residui di distillazione del petrolio e pertanto hanno una composizione oltremodo complessa. La presenza di polinucleati aromatici costituisce un fattore di rischio oncogeno non trascurabile, di difficile individuazione e quantificazione. Lo scopo di questo lavoro è proprio quello di proporre una metodologia analitica in grado di individuare i PAH presenti negli oli sia come prodotti originali che aerosolizzati.

### PRIMO TRATTAMENTO DEGLI OLI.

L'analisi di un olio è un'operazione abbastanza laboriosa. Il primo obiettivo è quello della separazione dei vari componenti in gruppi di sostanze omogenee.

Viene seguito un processo di estrazione fondamentale rappresentato dai seguenti passaggi: solubilizzazione dell'olio in etere etilico e trattamento con NaOH con separazione delle fasi eterea ed acquosa; la fase acquosa contiene le sostanze organiche acide che vengono estratte con etere etilico dopo acidificazione con HCl, dalla fase I eterea vengono separate le sostanze basiche mediante aggiunta di HCl ed etere etilico come solvente di estrazione; dalla residua fase I eterea vengono separate le sostanze neutre (idrocarburi) con vari trattamenti e con cicloesano come solvente ultimo di estrazione; questa fase viene trattata con una miscela di dimetilformammide ed acqua per ottenere in cicloesano gli idrocarburi alifatici-olefinici e aromatici leggeri e in DMF gli idrocarburi aromatici pesanti e polinucleati [1].

Dalle analisi delle varie frazioni di separazione, con appropriate metodologie, è possibile conoscere i vari componenti di un olio. La nostra attenzione è stata in particolare posta alla individuazione dei PAH.

### DETERMINAZIONE DEI PAH NEGLI OLI.

La presenza di PAH negli oli ed altri substrati è già documentata in bibliografia [2], dove però viene posta particolare attenzione al Benzo(a)Pirene. Si afferma tra l'altro, che tale sostanza non può essere assunta come sostanza guida per l'identificazione di tutti i PAH perché la quantità relativa di BaP non è fissa ma molto variabile. È quindi utile raccogliere quanti più dati è possibile. I PAH possono essere presenti negli oli originari, ma si possono anche formare per sollecitazione termica, in genere per sintesi dei prodotti di pirolisi a temperature superiori a 400 °C. Risulta la formazione di molecole o radicali instabili che reagiscono per dar luogo a miscele complesse di molecole. In questo modo i PAH possono risultare numerosi per la derivazione sul nucleo principale di radicali alchilici [3]. Nella nostra indagine abbiamo preso in considerazione le seguenti sostanze: fenantrene, antracene, fluorantene, pirene, benzo(a)antracene, crisene + trifenilene, benzo(a)pirene e benzo(e)pirene, perilene. Riteniamo che tali sostanze siano le più interessanti perché studiate in bibliografia per il loro effetto cancerogeno; in esse sono presenti i benzopireni (a) e (e), il benzo(a)antracene,

e il crisene che secondo IARC sono sicuramente cancerogeni. Per la loro analisi quali-quantitativa sono disponibili due metodologie analitiche: Gas-Massa e HPLC. Nell'impossibilità di trattare estesamente questi aspetti, ricordiamo che un confronto delle due metodiche depone a favore della Gas-Massa per l'alta specificità dei dati che si raccolgono. Le analisi del solvente di estrazione da noi sono state eseguite in Gas-Massa con colonna capillare (colonna in sorgente e iniezione *on column*) [4].

#### DETERMINAZIONE DEI PAH NEGLI AEROSOL.

La prima operazione è rappresentata dalla raccolta del campione di materiale in sospensione. Noi ci siamo riferiti ai metodi NIOSH-UPCA-IARC. Sono state comunque proposte varianti rappresentate dalla sostituzione del filtro in fibra di vetro con quello in argento; dalla introduzione di un raccogliore della frazione volatile posto in serie alla membrana per la cattura di eventuali vapori dovuti allo strappaggio o sublimazione dei vari prodotti soprattutto per i più leggeri. È stata anche avanzata l'ipotesi di una parziale trasformazione per ossidazione delle sostanze depositate sul filtro durante il prelievo del campione d'aria che, per ragioni analitiche, deve essere prolungato nel tempo [5]. Noi abbiamo impiegato il filtro in fibra di vetro, procedendo però al suo cambio ogni 60' circa di campionamento. L'estrazione dei PAH dal filtro è stata eseguita con benzolo in bagno ad ultrasuoni. L'analisi come per gli oli è stata eseguita in Gas-Massa.

#### RISULTATI CONSEGUITI.

I risultati delle analisi, sono riportati in Tab. 1. Le analisi eseguite su 15 campioni di olio, evidenziano sempre presenza di fenantrene, pirene, crisene + trifenilene, benzo(a)pirene, mentre gli altri PAH sono variamente rappresentati. Le quantità presenti variano da qualche decina di ppm per le frazioni più leggere (per es. il fenantrene) a frazioni di ppm e qualche ppm per le frazioni più pesanti, per es. i benzo-pireni (a) e (e). Un confronto tra oli usati e freschi evidenzia un costante incremento delle frazioni pesanti (per es. BaP e BeP) e una variabilità di dati nelle frazioni leggere (per es. fenantrene) [6, 7]. Un confronto del contenuto in PAH

tra olio in uso e aerosol prodotto permette solo una correlazione qualitativa. Le concentrazioni ambientali rilevate sono dell'ordine di frazioni di  $\mu\text{g}$  per  $\text{m}^3$  d'aria (per es. BaP varia da 0,02 a 0,15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Dalle analisi eseguite nei vari campioni sono risultati presenti altri PAH che qui però non abbiamo considerato. Si tratta comunque di una percentuale di minoranza e rappresentata soprattutto da alchil derivati.

#### ESTENSIONE DEL METODO PER AEROSOL DI ALTRO TIPO.

La determinazione dei PAH negli aerosol può essere eseguita con il metodo proposto, per aerosol di provenienza da qualsiasi processo. Per esempio in un ambiente di movimentazione autoveicoli l'inquinamento da PAH è risultato variamente presente: di maggior intensità dovuto allo scarico di autovetture (ciclo benzina) rispetto a quello dovuto allo scarico di autocarri (ciclo diesel).

#### CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE.

È comunque abbastanza difficile trarre delle conclusioni definitive dai dati riportati, e questo perché manca un sicuro parametro di valutazione e di riferimento per gli oli e per i PAH in essi presenti. Si può ricordare il valore limite dei PAH presenti nel nero-fumo proposto da NIOSH che è di 1000 ppm. Per gli oli tal quali, questo valore nei campioni da noi analizzati non è mai stato raggiunto, né per campioni freschi né per quelli dopo un periodo d'uso. Per quanto riguarda l'aerosol, si può fare riferimento al valore limite del BaP proposto in 0,15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  [8]. Una indicazione può venire dal valore TLV-ACGIH per aerosol di olio che è di 5  $\text{mg}/\text{m}^3$ . Se si riporta a tale dato il valore di contenuto in BaP di alcuni aerosol di oli da noi esaminati risulta in alcuni casi raggiunto il valore di 0,15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  e superato se consideriamo altri PAH (Benzo(a)antracene, Benzo(e)pirene) a probabile azione simile. Queste misure, sia pur parziali e di numero limitato, richiamano l'attenzione sulla difficoltà di garantire un limite ponderale per aerosol di oli che rispetti un eventuale limite per certe sostanze o combinazioni ritenute pericolose. Riteniamo che una estensione di queste misure possa portare a maggiori chiarimenti sul limite ponderale per questo tipo di inquinamento corpuscolato.

Tabella 1. - Risultati riassuntivi delle analisi eseguite.

CAMPIONE		Fenan- trene	Antra- cene	Fluoran- tene	Pirene	Benzo (a) antra- cene	Crisene + trife- nilene	Benzo (a) pirene	Benzo (e) pirene	Peri- lene
Olio fresco (ppm)	min	0,42	<L.A.	<L.A.	0,18	<L.A.	0,12	0,07	<L.A.	<L.A.
	max	81,50	0,73	5,75	18,90	4,00	34,00	3,90	1,16	2,16
Olio usato (ppm)	min	20,00	L.A.	L.A.	2,00	2,00	8,00	0,32	0,19	0,15
	max	105,00	1,70	9,00	22,60	5,67	54,00	2,16	0,79	0,92
Aerosol olio ( $\mu\text{g}/5$ mg)	min	0,01	0,01	0,03	0,05	0,03	0,05	0,02	0,02	0,01
	max	0,80	0,03	0,11	0,19	0,16	0,21	0,15	0,11	0,08

## BIBLIOGRAFIA

1. HERTZ, H.S. & BROWN, J.M. 1980. Determination of individual organic compounds in shale oil. *Anal. Chem.* **52**: 1650-1657.
2. EGAN, H. (Ed.) 1979. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples. Vol. 3. In: *Environmental Carcinogens Selected Methods of Analysis*, IARC Publications n. 29. Lyon.
3. Carcinogenesis. Vol. 3. In: *International Symposium on Analysis Chemistry and Biology. Polynuclear aromatic hydrocarbons*. Raven Press, New York, 1978.
4. LEE, M.L. & WRIGHT, B.W. 1980. Capillary column gas chromatography of polycyclic aromatic compounds: a review. *J. Chromatogr. Sci.* **18**: 345-358.
5. LINSTEDT, G. 1980. Polyaromatics in the working environment. *Cis Abstr.* **7**: 125, 1007.
6. ADAMIAK-ZIEMBA, J. 1980. Professional exposure to cancerogenic substances on account of the industrial use of mineral oils. *Bromat. Chem. Toksykol.* **13**: 2, 179.
7. THONY, C. & THONY, J. 1975. Concentrations en hydrocarbures polycycliques aromatiques cancérigènes de quelques huiles minérales. *Arch. Mal. Prof.* **36**: n. 1-2, 37-52.
8. SHABAD, L.M. On the so-called MAC for carcinogenic hydrocarbons. *Neoplasma* **22**: 459-468.

## Indagine di igiene industriale in una azienda produttrice di anodi

E. CLONFERO, B. SAIA e M.S. CORTESE

Istituto di Medicina del Lavoro, Università degli Studi, Padova

**Riassunto.** - Dopo una breve descrizione del ciclo tecnologico della produzione di anodi per l'industria primaria dell'alluminio, gli AA. riportano i dati relativi a 136 misure di polverosità e 324 misure di fumi di pece; la polvere di coke di petrolio e gli idrocarburi policiclici aromatici sono i principali inquinanti dell'ambiente di lavoro. Sgombrato il campo dal rischio da polveri di carbone, rischio risultato molto basso e confermato dal riscontro radiologico di nessun caso di pneumoconiosi tra questi lavoratori, gli AA. puntano l'attenzione sulla valutazione igienistica del rischio cancerogeno, che appare difficile per la mancanza di un sicuro valore limite che lo escluda. I valori di BaP trovati sono stati per lo più inferiori a 2,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Gli AA. mettono in evidenza la non idoneità dal punto di vista igienistico dell'uso di una misura come la CSM, che spesso sovrastima un rischio in realtà molto basso e la relativa inattendibilità del valore assoluto dei PAH, dato il loro elevato contenuto in composti non cancerogeni.

**Summary** (An Industrial Hygiene Survey in a Anode Plant). - Technology of anode production in primary aluminum industry is described. The main workroom pollutants are petroleum coke dusts and coal tar pitch volatiles. Results on 136 measurements of dustness and 324 PPOM determinations are reported. The risk of coal workers' pneumoconiosis shows to be very low and none of longterm exposed workers has some degree of coal induced pneumoconiosis at chest Xrays examination. The oncogenic risk is very difficult to evaluate according to the impossibility to compare our results with a suitable limit value; however BaP concentrations at workplaces result in our study less than 2.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . In Authors' conclusions it is pointed out that CSM determination is not a good tool for industrial hygienists, because a frequent overestimation of a low risk, and that PAH values enclose many not oncogenic compounds.

L'industria primaria dell'alluminio, che produce alluminio metallico a partire dall'allumina per elettrolisi della stessa in un bagno fuso di criolite, consuma una grande quantità di carbone e di pece che costituiscono gli anodi nel procedimento elettrolitico [1]. Per ogni tonnellata di alluminio prodotto vengono consumati 500 kg di elettrodi. La tecnologia dell'uso come elettrodi di miscela Soedeborg non calcinata, facilmente producibile da ogni singolo impianto di produzione primaria di alluminio, è andata oggi quasi del tutto in disuso ed è stata sostituita dalla tecnologia che prevede l'uso di anodi precotti di forma e volume costante per ogni tipo di forno elettrolitico: questo innovazione tecnologico ha fatto sì che in molti casi la produzione

di anodi fosse concentrata in grossi impianti. Di uno di questi impianti con 350 addetti ed un volume di produzione annua di circa 2000 tonnellate di anodi si tratta nella presente comunicazione.

Il ciclo tecnologico della produzione anodi può così essere sintetizzato: il coke di petrolio crudo, dopo essere stato calcinato ad una temperatura di 1300 °C in un forno rotante, viene inviato al reparto miscele dove, dopo macinazione e setacciatura in varie frazioni granulometriche, viene mescolato alla temperatura di circa 120 °C con pece di petrolio nelle proporzioni di 82,5 % (coke) e 17,5 % (pece) per la produzione di anodi precotti, che costituiscono quasi il 95 % del prodotto finito e di 66 % (coke) e 34 % (pece) per la piccola quota di produzione destinata ai forni Soedeborg; la miscela anodica viene pressata nelle forme volute, dando origine all'anodo crudo, che nel reparto forni di calcinazione viene «cucinato» per 15 giorni lentamente fino alla temperatura di 1000 °C; l'anodo precotto viene in seguito rifinito nel reparto pulitura anodi e alla fine è pronto per essere inviato alla elettrolisi. Gli inquinanti che si liberano nell'ambiente di lavoro sono principalmente polveri e composti volatili della pece.

### METODI.

Le misure ambientali di polverosità sono state eseguite con campionatori fissi ad alto flusso (10 l/min) con preselettore per la frazione inalabile, usando le comuni tecniche per la determinazione gravimetrica su membrana. Le misure di fumi di pece sono state eseguite dai tecnici dell'Istituto di Ricerca dell'Alusuisse, alla cui pubblicazione si rimanda per maggiori dettagli sulla metodologia usata [2]. I prelievi della durata di 8h sono stati effettuati con campionatori personali al flusso di 2 l/min su filtri con diametro utile di 3,7 cm di porosità 0,8  $\mu$  di fibre di vetro e di argento [3]. I filtri sono stati estratti con cicloesano [4] in bagno ultrasonico per 10 min; l'estratto in cicloesano è stato in seguito diviso in due parti di cui l'una, portata a secco e pesata, ha dato la CSM (cyclohexane soluble matter), mentre l'altra è stata analizzata con HPLC con detector UV e a fluorescenza per la determinazione del BaP e dei PAH (polycyclic aromatic hydrocarbons); il valore dei PAH totali è la somma in peso dei seguenti composti: fenantrene, antracene, fluorantene, pirene, benzofenantrene, benzo(a)antracene, crisene, benzo(e)pirene, perilene, benzo(a)fluorantene, benzo(a)pirene, dibenz(a,h)antracene, benzoperilene e coronene.

## RISULTATI.

In Tab. 1 appaiono i dati di polverosità. Come si può vedere, i valori misurati sono molto bassi rispetto al limite di  $2 \text{ mg/m}^3$  (frazione inalabile) dell'ACGIH 1981; anche i valori di polverosità totale risultano contenuti. Il dato di assenza del rischio pneumoconioso tra questi lavoratori è stato inoltre confermato da una nostra precedente indagine [5], che non ha reperito quadri radiologici del torace compatibili con antracosi polmonare.

Tabella 1. - Valori di polverosità ( $\text{mg/m}^3$ ).

REPARTO	N. prelievi	Polvere			
		Totale		Inalabile	
		$\bar{x}$	d.s.	$\bar{x}$	d.s.
Miscele .....	56	1,4	2,1	0,5	0,7
Forni .....	68	1,3	3,3	0,4	0,3
Pulitura anodi .....	12	0,9	0,4	0,3	0,1

In Tab. 2 riportiamo i valori di CSM, PAH e BaP misurati nei vari reparti. I valori limite di riferimento sono  $100 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  per la CSM (NIOSH),  $40 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  per i PAH (Norvegia) e  $10 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  per il BaP (Svezia); quest'ul-

Tabella 2. - Numero di prelievi, medie e (d.s.) dei valori di CSM, PAH e BaP ( $\mu\text{g/m}^3$ ).

POSIZIONE	N.	CSM	PAH	BaP
Fabbrica miscele:				
- Capo turno .....	31	137 (131)	28 (17)	0,9 (0,5)
- Add. piani .....	66	212 (296)	44 (48)	1,3 (2,2)
- Add. presse .....	29	349 (287)	61 (38)	1,7 (1,1)
Impianto pece .....	42	146 (131)	42 (25)	1,2 (0,7)
Reparto forni:				
- Add. forni .....	73	103 (104)	30 (24)	1,1 (1,2)
- Gruista .....	61	113 (87)	33 (22)	1,2 (1,4)
Pulitura anodi .....	22	65 (52)	13 (10)	0,4 (0,3)

timo limite, piuttosto elevato, è attualmente in discussione in quel paese ed è probabile che venga ridotto a  $2,5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ . Come si può vedere nella tabella i valori medi di CSM, ad esclusione della pulitura anodi, raggiungono e spesso superano il TLV, con valori pari a 2-3 volte il limite nella fabbrica miscele (add. piani e presse). Anche le concentrazioni medie di PAH superano al reparto miscele (escluso la mansione capoturno) il rispettivo limite, limite che è raggiunto anche dagli addetti all'impianto pece. Al contrario i valori medi di BaP si mantengono bassi in tutte le posizioni, molto al di sotto dei  $10 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  ed anche dei  $2,5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ . È da notare comunque per tutti e tre i tipi di misurazione

un'ampia variabilità intorno al valore medio che indica sia l'esistenza di posizioni a rischio nullo sia di alcune posizioni a rischio elevato.

## DISCUSSIONE E CONCLUSIONI.

La risposta igienistica alla valutazione dei due rischi esistenti in questo tipo di industria presenta due aspetti:

1) il primo, di semplice risoluzione, è quello riguardante il rischio pneumoconioso che risulta attualmente nullo, e anche nel passato, quando le condizioni lavorative erano probabilmente più precarie, il rischio doveva essere modesto;

2) il secondo, e cioè quello relativo alla esistenza o meno per questi lavoratori del rischio di una aumentata incidenza di patologia neoplastica, è di più complicata valutazione. Appare comunque certo che, dato che non si conosce né la relazione dose risposta di questi composti, né l'esistenza di un livello soglia sotto al quale si possa tranquillamente escludere un rischio cancerogeno, tale rischio dovrà essere tenuto presente, anche se la dimostrazione dello stesso sarà demandata a ricerche di tipo epidemiologico.

In ogni modo, poiché una indagine di igiene industriale ha soprattutto scopi pratici e deve dare indicazioni sui punti più inquinati dell'azienda per la esecuzione delle bonifiche impiantistiche, abbiamo esaminato quale delle misure di rischio cancerogeno (CSM, PAH e BaP) fosse più utile allo scopo. Nella Tab. 3

Tabella 3. - Misurazioni di CSM, PAH e BaP superiori al rispettivo TLV.

Posizione	N. prelievi	% prelievi > TLV		
		CSM	PAH	BaP
Fabbrica miscele:				
- Capo turno .....	31	38,7	22,6	3,0
- Add. piani .....	66	65,2	45,5	6,1
- Add. presse .....	29	82,8	62,1	17,2
Impianto pece .....	42	52,4	54,8	0
Reparto forni:				
- Add. forni .....	73	38,4	17,8	11,0
- Gruista .....	61	52,5	29,5	6,6
Pulitura anodi .....	22	13,6	0	0
TOTALE FABBRICA .....	324	50,6	33,6	6,8

riportiamo il numero percentuale delle misurazioni superiori al rispettivo TLV ( $2,5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  per il BaP). Come si può vedere, il rischio valutato con la CSM appare essere consistente in circa il 50% delle posizioni esaminate; con questo indice appaiono essere più pericolose le posizioni dell'addetto alle presse e ai piani nel reparto miscele. Il rischio valutato con i PAH conferma la pericolosità di queste due mansioni e segnala una certa pericolosità all'impianto pece. Da

ultimo il rischio valutato con il BaP ribadisce la pericolosità del lavoro alle presse e segnala una saltuaria sovraesposizione degli addetti ai forni di calcinazione. Il giudizio igienistico su questo ambiente di lavoro sarebbe negativo se usassimo come indice la CSM, parzialmente negativo con i PAH e abbastanza indifferente, con l'esclusione delle citate posizioni alle presse e ai forni, con il BaP. È da segnalare, che nella valutazione con il BaP di tutte le posizioni superiori ai limiti, più di un terzo sono relative agli addetti forni di cottura, posizione di lavoro che per le sue caratteristiche (distillazione della pece) ci era apparsa a priori la più probabilmente inquinata.

La nostra personale idea è che il BaP sia il miglior indice per la determinazione del rischio cancerogeno da fumi di pece; infatti, il BaP è uno dei composti più attivi dal punto di vista cancerogeno tra gli idrocarburi policiclici aromatici ed esso è presente in concentrazioni piuttosto costanti nella miscela dei PAH (nel nostro caso il rapporto BaP/PAH variava da 2,8 a 3,6‰);

inoltre per il BaP esistono alcune, anche se limitate, esperienze epidemiologiche [6].

La misura della CSM appare inadeguata per la sua specificità; nella nostra esperienza essa sente molto l'influenza sia dei livelli di polverosità, sia della contemporanea contaminazione da oli minerali, come è ben dimostrato da un prelievo da noi eseguito in vicinanza del serbatoio dell'olio diatermico nell'impianto pece, che ha dato valori di CSM altissimi (6610  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) contro valori di BaP molto bassi (0,2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Infine anche la misurazione dei PAH, il cui limite (40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) è stato stabilito semplicemente su una probabile percentuale del 20 % di contenuto in PAH della CSM (benzene solubile), appare inidonea allo scopo, oltreché più laboriosa rispetto al solo BaP, perché calcolata tenendo conto di idrocarburi aromatici policiclici senza documentata attività cancerogena. Queste conclusioni derivano da un ulteriore approfondimento dei dati già comunicati dal nostro gruppo di lavoro al 44° Congresso Nazionale di Medicina del Lavoro [7].

#### BIBLIOGRAFIA

1. CLONFERO, E., CAROLDI, S., CORTESE, M.S. & ZAMBON, P. 1979. Problemi sanitari nei lavoratori addetti alla produzione di alluminio primario in un'azienda di Porto Marghera. Parte I: L'ambiente di lavoro e il rischio da fuoro. *Securitas*. **64**: 55-56.
2. STEINEGGER, A., GLAUS, R. & SCHLATTER, Ch. 1981. *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons at the workplace in Alucentro 1979-80*. Department Environment, Swiss Aluminium Ltd., Zurich, Switzerland, pp. 1-8.
3. NIOSH. 1977. *Manual of analytical methods*. Washington, D.C. Part I, Publication N. 77-157A, p. 217.
4. NIOSH. 1977. *Criteria for a recommended standard. Occupational exposure to coal tar products*. Washington, D.C. Publication N. 78-107, p. 2.
5. DE GIORGI, F. 1981. *Problemi igienico sanitari nella fabbricazione di anodi nell'industria primaria dell'alluminio*. Tesi di specializzazione in Medicina del Lavoro. Anno Accademico 1980-81, Università degli Studi, Padova, appendice pp. 18-21.
6. HAMMOND, E.C., SELKOFF, I.J., LAWTER, P.L. & SPIDMAN, H. 1976. Inhalation of benzopyrene and cancer in man. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **271**: 116-124.
7. SAIA, B. & CLONFERO, E. 1981. Mappatura del rischio cancerogeno nella produzione di anodi nell'industria primaria dell'alluminio. In: *Atti del 44° Congresso Nazionale della Società Italiana di Medicina del Lavoro e di Igiene Industriale*. Padova, 21-24 ottobre 1981, pp. 177-183.

## Decomposizione termica delle materie plastiche: identificazione delle sostanze volatili prodotte

V. COCCHIO (a), R. SILVESTRI (a) e L. BOMBEN (b)

(a) Fondazione Clinica del Lavoro, Padova;

(b) Servizio di Medicina del Lavoro, USL 11, Pordenone

**Riassunto.** — Sono stati studiati sette polimeri termoplastici e un polimero termoindurente fra i più diffusi nell'industria di trasformazione delle materie plastiche, allo scopo di identificare le sostanze volatili prodotte durante la permanenza alle alte temperature degli impianti di stampaggio a iniezione. I polimeri esaminati (polietilene Alta e Bassa Densità, polipropilene, ABS, polistirene, PVC plastificato, policarbonato e resina fenolica) sono stati sottoposti in laboratorio ad un trattamento che simulava, in quanto a temperatura e tempi di permanenza, le condizioni di lavorazione proprie degli impianti industriali di trasformazione. Gli aeriformi prodotti sono stati raccolti e analizzati in gascromatografia-spettrometria di massa. L'analisi ha messo in evidenza la formazione di un elevato numero di sostanze volatili, distribuite in un ampio intervallo di punti di ebollizione (oltre 350 °C) e appartenenti alle seguenti famiglie chimiche: idrocarburi alifatici saturi, insaturi e ciclici, idrocarburi aromatici, epossidi, aldeidi alifatiche sature e insature, aldeidi aromatiche, alcoli, chetoni, composti azotati e clorurati. Viene descritta la tecnica impiegata in laboratorio per simulare le condizioni di degradazione proprie dei trattamenti industriali, unitamente alle condizioni di analisi.

**Summary** (Thermal Decomposition of Plastics: Identification of the Volatile Products). — Seven thermoplastic and one thermosetting polymers among the most spread ones in the transformation industry have been studied in order to point out the volatile substances produced during their stay at the high temperatures of the injection molding plants. The polymers taken in examination (high and low density polyethylene, polypropylene, ABS, polystyrene, plasticized PVC, polycarbonate and phenolic) have been treated in laboratory to a thermal process. The analysis has pointed out the presence of aliphatic and aromatic hydrocarbon, aldehydes, alcohols, ketones, chlorinated and azotated compounds.

### INTRODUZIONE.

La trasformazione in manufatti dei polimeri termoplastici è realizzata con tecnologie che utilizzano la proprietà di questi materiali di rammollire per effetto del calore e assumere la forma di uno stampo o di una filiera, mantenendola definitivamente con il raffreddamento. Particolarmente utilizzata per questo scopo è

la tecnica dello stampaggio a iniezione, la quale, con opportuni accorgimenti, può essere impiegata anche per i polimeri termoindurenti. La fluidificazione del polimero è realizzata mantenendolo ad alta temperatura per tempi più o meno lunghi, la cui scelta dipende soprattutto dalla natura della materia plastica e dalle dimensioni e dalla complessità dello stampo. In Tab. 1 sono mostrati gli intervalli di temperatura più idonei allo stampaggio ad iniezione di sette polimeri termoplastici e un polimero termoindurente. I tempi di stampaggio variano da pochi secondi a qualche minuto; tempi e temperature più elevate sono applicati quando è necessario ottenere un materiale molto fluido per la complessità dello stampo.

Queste condizioni di lavorazione provocano l'emissione in ambiente di inquinanti volatili provenienti dalla inevitabile parziale degradazione del polimero o dalla evaporazione di reattivi residui della sua fabbricazione. Mentre sono stati studiati i prodotti della pirolisi e della combustione di alcune materie plastiche [2, 3] e i loro effetti tossici sugli animali [4], scarsi e lacunosi sono i riferimenti bibliografici di studi eseguiti sulla decomposizione delle materie plastiche nelle condizioni di lavoro industriale [5-7]. In particolare, non risulta ancora nota la natura chimica della maggior parte

Tabella 1. — Intervallo di temperature di stampaggio a iniezione.

POLIMERO	Temperatura °C
Polietilene Alta Densità .....	150-320
Polietilene Bassa Densità .....	150-320
Polipropilene .....	220-300
ABS .....	220-290
Polistirene .....	180-320
PVC plastificato .....	140-220
Policarbonato .....	250-350
Fenolico .....	160-200

delle sostanze volatili. La via più corretta per conoscerla sarebbe quella di campionare l'aria dell'ambiente di lavoro e di analizzarla. Questa strada è tuttavia impraticabile, sia perché, non essendo appunto nota la natura chimica degli inquinanti da campionare, non è possibile approntare gli adatti dispositivi di prelievo, sia perché indagini preliminari lasciano intendere che la concentrazione ambientale degli inquinanti non è abbastanza elevata da essere analizzata senza un efficiente metodo di arricchimento. Con questo lavoro si è tentato di riprodurre in laboratorio le condizioni di tempo e di temperatura caratteristiche dello stampaggio a iniezione di otto polimeri allo scopo di disporre di una quantità di prodotti di degradazione sufficiente alla loro identificazione e, possibilmente, alla loro quantificazione.

#### METODO DI DECOMPOSIZIONE.

È stato utilizzato un dispositivo facente parte di un apparecchio da noi già descritto [1] e impiegato per il desorbimento termico degli inquinanti volatili adsorbiti su carbone attivo.

#### ANALISI.

Le materie plastiche indagate sono elencate in Tab. 2, unitamente alle condizioni di lavoro in fabbrica. Le condizioni di lavoro si riferiscono allo stampaggio di pezzi di forma poco complicata (scatole da imballaggio, maniglie di elettrodomestici, secchi, guarnizioni) e di peso compreso fra i 50 e i 1500 g. Queste condizioni rispecchiano la media delle lavorazioni eseguite presso i piccoli e medi trasformatori; condizioni di stampaggio più drastiche sono state osservate nella fabbricazione di pezzi di grandi dimensioni, ad es. i cesti portabottiglie e i pallet.

Alla temperatura di 300 °C imposta al fornello F, l'interno della fiala di vetro raggiunge la temperatura di 268 °C dopo 180 sec, continuando a salire alla velocità di 0,2 °C/min fino ad un massimo di 275 °C. Pertanto, applicando un tempo totale di 5 min (fra riscaldamento e trascinamento), la decomposizione termica simulata avviene in condizioni confrontabili con quelle

reali, fatta eccezione per la pressione, il cui valore è decisamente inferiore a quello di iniezione degli impianti industriali.

L'analisi dei prodotti di decomposizione è stata eseguita con gascromatografo-spettrografo di massa Hewlett-Packard 5995, equipaggiato alternativamente con le seguenti colonne ad impaccamento in vetro: Carbo-pack C con 0,1 % SP1000, 80-100 mesh, 1/8 s × 80 cm; Carbowax 20M 20 % su Chromosorb P 80-100 mesh, 1/8 s × 2 m; Carbosieve B 60-80 mesh, 1/8 s × 40 cm tutte operanti al flusso di elio di 9 mL/min. Dal serbatoio di raccolta S viene prelevato 1 mL di campione gassoso con siringa da gas e iniettato nello spettrografo di massa alle seguenti condizioni:

- Carbo-pack C: T iniz. 40 °C per 1 min, 10 °C/min fino a 200 °C, tempo totale 30 min;

- Carbowax 20M: T iniz. 60 °C per 2 min, 5 °C/min fino a 130 °C, tempo totale 30 min;

- Carbosieve B: T iniz. 130 °C per 1 min, 10 °C/min fino a 300 °C, tempo totale 40 min.

#### RISULTATI.

Il policarbonato ha mostrato soltanto un picco intenso di clorobenzene; la resine fenolica produce fenolo, p-cresolo e p-xilene. Per alcune delle materie plastiche esaminate si è tentata la quantificazione dei prodotti di degradazione; i relativi valori sono espressi in µg/g di polimero trattato. La quantificazione è stata realizzata nelle stesse condizioni analitiche con gascromatografo equipaggiato con detector a fiamma, tarando con una miscela a titolo noto degli inquinanti; i valori citati sono, ovviamente, solo indicativi, ma danno un'idea significativa dei rapporti fra le varie sostanze. Per quanto riguarda la natura chimica delle sostanze di degradazione, è interessante notare:

a) il polietilene produce: 7 aldeidi alifatiche (5 sature e 2 insature), le quali, complessivamente, costituiscono il 51 % in peso del totale delle sostanze individuate; 21 idrocarburi alifatici (4 saturi, 1 ciclico, 16 insaturi) costituenti il 37 % in peso del totale; 1 alcool (0,6 %); 1 chetone (6 %) e 1 epossido (5 %);

Tabella 2. - Materie plastiche esaminate.

POLIMERO	Nome commerciale	Fabbricante	Condizioni di stampaggio
Polietilene Alta Densità	Marlex TR 130	Phillips	260 °C × 30 s
Polietilene Bassa Densità	Fertene ZFR 2000	Montedison	200 °C × 60 s
Polipropilene	Moplen	Montedison	270 °C × 15 s
ABS	Ravikral	ANIC	240 °C × 40 s
Polistirene	Edistir	Montedison	240 °C × 20 s
PVC plastificato	Sicron IP50	Montedison	160 °C × 20 s
Fenolico	Vincolite	Vynckier	170 °C × 240 s
Policarbonato	Makrolon	Bayer	320 °C × 15 s

b) il polipropilene fornisce: 3 aldeidi alifatiche sature e una insatura; un epossido; 17 idrocarburi alifatici (5 saturi, 2 ciclici, 10 insaturi);

c) l'ABS produce: 4 aldeidi alifatiche (3 sature e una insatura) e un'aldeide aromatica (13 % in peso del totale); 8 idrocarburi alifatici (2 ciclici e 6 insaturi, 53 % in peso del totale); 9 idrocarburi aromatici (27 % in peso) e 2 nitrili alifatici (7 % in peso);

d) il PVC plastificato produce: 9 idrocarburi alifatici clorurati (5 saturi e 4 insaturi, 8 % in peso del totale); il fosgene (1 %); 6 idrocarburi alifatici insaturi (11 %); un'aldeide alifatica insatura; 2 idrocarburi aromatici (80 %);

e) il polistirene produce: un idrocarburo alifatico saturo; 5 idrocarburi aromatici (80 % in peso del totale); 2 aldeidi alifatiche (4 %); un chetone, un'aldeide aromatica (14 %) (Tab. 3-7).

Tabella 3. - Polietilene Alta Densità. Sostanze volatili identificate con Carbopack C SP1000.

SOSTANZA	Quantità µg/g
etilene ossido .....	245
propanale .....	368
acroleina .....	278
acetone .....	260
2-butene .....	297
ciclobutano .....	35
1,3-butadiene .....	88
propanolo .....	28
2-butenale .....	23
1,3-pentadiene .....	126
butanale .....	477
1-pentene .....	126
2-pentene .....	140
pentanale .....	802
1-esene .....	185
3-metilpentano .....	83
1,4-esadiene-4-metile .....	48
esanale .....	204
1-eptene .....	92
3-metilesano .....	63
4-ottene .....	30
ottene (isomero non precisato) .....	22
3-metileptano .....	41
1-nonene .....	35
nonano .....	64
nonene (tre isomeri) .....	27

Tabella 4. - Polipropilene. Sostanze volatili identificate con Carbopack C SP1000.

propene	2,4-esadiene-3-metile
ciclobutano	2,4-esadiene-2-metile
n-butano	1-eptene
1,3-butadiene	n-eptano
n-pentano	1-ottene
1,3-butadiene-2-metile	n-ottano
2-pentene	metil-ossirano
1-pentene-4-metile	acroleina
ciclopentene-1-metile	butanale
1-esene	pentanale
n-esano	esanale

Tabella 5. - ABS. Sostanze volatili identificate con Carbopack C.

SOSTANZA	Quantità µg/g
propanale .....	38
acroleina .....	357
acrilonitrile .....	119
ciclobutano .....	12
1,3-butadiene .....	82
1,3-pentadiene .....	74
butanale .....	34
2-pentene .....	140
benzene .....	24
esanale .....	28
toluene .....	53
4-vinilcicloesene .....	109
etilbenzene .....	114
benzaldeide .....	288
stirene .....	1.024
p-xilene .....	113
bis-(2cianoetil)-etere .....	270
alfa-metilstirene .....	143
1-metil-4-isopropilbenzene .....	15
terbutilbenzene .....	12
triisobutilene (tre isomeri) .....	2.625

Tabella 6. - Polistirene. Sostanze volatili identificate con Carbopack C SP1000.

SOSTANZA	Quantità µg/g
metilciclopentano .....	12
benzene .....	32
toluene .....	60
etilbenzene .....	150
stirene .....	1.200
propilbenzene .....	12
propanale .....	35
acroleina .....	48
acetone .....	22
benzaldeide .....	250

Tabella 7. - PVC plastificato. Sostanze volatili identificate con Carbopack C SP1000.

SOSTANZA	Quantità µg/g
clorometano .....	135
cloroetano .....	295
cloruro di vinile .....	27
fosgene .....	149
2-butene .....	53
1-propene-3-cloro .....	149
1-cloropropano .....	53
2-cloropropano .....	41
1-propene-2,3-dicloro .....	153
2-butene-1-cloro .....	59
1-clorobutano .....	47
benzene .....	10.105
2-butenale-2-metile .....	22
toluene .....	178
3-eptene-2-metile .....	110
ottene (quattro isomeri) .....	1.331

## CONCLUSIONI.

Le condizioni simulate di degradazione termica sono presumibilmente più blande di quelle che si verificano sugli impianti industriali. Il materiale non è stato infatti sottoposto alle elevate pressioni caratteristiche degli impianti di stampaggio a iniezione e la camera di decomposizione (fiala di vetro) è un materiale sicuramente meno attivo, dal punto di vista catalitico, dell'acciaio degli stampi e delle filiere. Si deve pertanto supporre che almeno tutte le sostanze identificate vengano liberate nell'aria degli ambienti di lavoro. Da un punto di vista qualitativo, la nostra ricerca ha dato sicuramente risultati in difetto rispetto alla realtà lavorativa, sia per le differenze già citate fra le condizioni di laboratorio e quelle reali, sia perché non può escludersi che, anche nelle nostre condizioni, si siano prodotte sostanze non evidenziate dai metodi analitici adottati. La ricerca ha comunque messo in evidenza la formazione di numerose sostanze imprevedibili a priori, ma la cui presenza trova ampia giustificazione a posteriori: ad es. il fosgene e il benzene dal PVC plastificato, il bis-(2-cianoetil)-etere dall'ABS, il clorobenzene dal policarbonato e gli epossidi dalle poliolefine. La ricerca va adesso approfondita nella direzione non soltanto di testare altri polimeri, ma soprattutto di approntare gli opportuni mezzi di monitoraggio ambientale.

## BIBLIOGRAFIA

1. COCHEO, V., DE ROSA, E., BARTOLUCCI, G.B. & MAZZOTTA, M. 1977. Determinazione dei plastificanti monomerici e dei solventi organici impiegati nell'industria calzaturiera: contributo sperimentale. *Riv. Inf. Mal. Prof.* **2**: 189-203.
2. TARDON, S. 1981. Study of smoke particles during thermal degradation of polymers. *Plasty Kauc.* **18**: 78-84.
3. GRESEVA, A.S., GREBENYUK, L.I. & GOLDOVSKAYA, M.K. 1978. Study of the composition of toxic gaseous products of the thermal degradation of the polymer materials used in mines. *Probl. Kontrolya Zashch.* **4**: 50-52.
4. CORNISH, H. 1973. Toxicity of thermal-degradation products of plastics. *Symp. Prod. Combust. Plast. Build. Mater.*, pp. 30-33.
5. ZITTING, A., PFAFFLI, P. & PALLASVUO, O. 1978. Thermodegradation products of plastics. *Katsauksia Tyoterveykslaitos.* **16**: 35.
6. SAKURAI, W. 1978. Jpn. Kokai Tokkyo Loho, Pat. n. 8012438.
7. TOKUSHIGE, H., KOSAKI, A. & SAKAI, T. 1974. *Chem. Abstr. Japan* n. 83116183.

## Prelievi e determinazioni analitiche di microinquinanti organoclorurati e di altri inquinanti negli effluenti dell'inceneritore di Venezia

L. AGATI, F. BACHERINI, M. BERLINCIONI, S. CALZOLAI, G. GALLI, F. MENICHETTI e L. TARABUSI

Laboratorio Chimico, Settore Igiene Industriale, USL 10/A, Firenze

**Riassunto.** - Presso l'inceneritore di Venezia sono stati effettuati prelievi di fumi e di polveri per la determinazione dell'octaclorodibenzoparadiossina, octaclorodibenzofurano e delle tetrachlorodibenzoparadiossine. Dopo il campionamento le polveri e il condensato dei campioni di fumo vengono, separatamente, estratti e purificati. Gli estratti sono analizzati per gascromatografia e spettrometria di massa. Sono stati inoltre effettuati prelievi di fumo per la determinazione di: polveri totali emesse, metalli pesanti nelle polveri emesse, anidride solforosa, ossidi di azoto, alogeni totali (HCl), acido fluoridrico, anidride carbonica, ossigeno e ossido di carbonio.

**Summary** (Samplings and Analytic Determinations of Organochlorinated Micro-Pollutants and Other Pollutants in the Effluents of the Venice Incinerator). - Samplings of smokes and dusts were taken at the Venice incinerator for the determination of octachlorodibenzoparadiioxin, octachlorodibenzofuran, and tetrachlorodibenzoparadiioxins. After sampling, the dusts and the condensate of the smoke samples are separately extracted and purified. The extracts are analyzed by gas chromatography and mass spectrometry. Moreover, smoke samplings were taken for the determination of: total emitted dusts, heavy metals in the emitted dusts, sulphur dioxide, nitric oxides, total halogens (HCl), hydrofluoric acid, carbon dioxide, oxygen, and carbon monoxide.

### INTRODUZIONE.

Il seguente lavoro è stato eseguito per il CNR - « Progetto finalizzato Energetica » - Utilizzazione energetica dei rifiuti solidi urbani - secondo le indicazioni del tema A: Indagine conoscitiva sui rifiuti raccolti in Italia e sui metodi di smaltimento con recupero attualmente applicati (contratto CNR-USL 10/A di Firenze n. 80.00813.92, Prot. n. 55657 - Roma 25 maggio 1980). Nel protocollo inviato al CNR, contenente la relazione tecnica dell'intervento presso l'inceneritore di Venezia, sono indicate le caratteristiche tecniche dell'impianto d'incenerimento e del suo esercizio, la composizione merceologica dei rifiuti solidi urbani e le indagini chimiche eseguite sulle emissioni gassose e particolate e sulle scorie. In questa relazione, descriviamo solo per esteso i sistemi di prelievo e di analisi per i microinquinanti organoclorurati mentre riferiamo in sintesi i risultati delle altre analisi chimiche.

### ANALISI DEI MICROINQUINANTI ORGANOCLOPURATI.

Il campionamento dei fumi è stato effettuato con una linea di prelievo simile a quella descritta già in una comunicazione degli autori nel 1978 al Convegno nazionale degli igienisti industriali italiani. Le modifiche apportate, riguardano la testa della sonda di prelievo e il condensatore. La sonda di prelievo è costituita da una tubazione di vetro protetta da un tubo di acciaio. La testa della sonda del prelevatore è uguale a quella prevista dal regolamento della legge n. 615. La parte finale della sonda presenta un cono sferico maschio di acciaio che si inserisce nel cono sferico femmina di vetro del condensatore (Fig. 1).

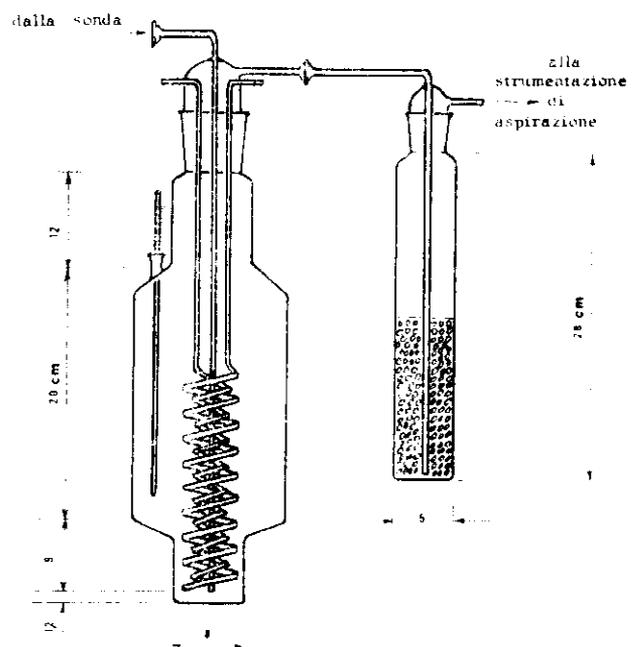


FIG. 1. - Condensatore

Il condensatore è stato modificato nella forma del contenitore. Quest'ultimo, come si può vedere nella figura, presenta nella parte bassa un prolungamento cilindrico all'interno del quale entra, perfettamente inserita, parte

della doppia serpentina di raffreddamento. Il volume del condensatore è di circa litri 2,5. Prima dell'inizio del campionamento, nel condensatore, viene aggiunto 1 litro di acqua depurata. La modifica apportata al fondo del condensatore aumenta l'altezza del livello del liquido di gorgogliamento, favorendo la condensazione dei gas in entrata. I gas in entrata (durante il gorgogliamento) sono costretti a passare all'interno, fra le spire delle due serpentine di raffreddamento. La doppia serpentina raffredda i vapori in entrata e riesce a mantenere a 0 °C, durante tutto il tempo del campionamento, la soluzione all'interno del condensatore. In queste condizioni sono trascurabili fenomeni di distillazione, trascinarsi o strappaggio delle sostanze campionate. La doppia serpentina è raffreddata da un centralino frigorifero KW mod. 307 D, V 220/50 A GAS R 20, W1300. La doppia serpentina ha un'altezza di circa 20 cm, il diametro medio della serpentina esterna è di 5,5 cm e quello della serpentina interna di 3,5 cm (Fig. 1). Il tubo di gorgogliamento, al centro delle due serpentine, ha un diametro interno di 0,7 cm. La doppia serpentina presenta una superficie esterna di circa 1000 cm<sup>2</sup>. A valle del condensatore, prima della strumentazione di controllo e aspirazione, sono installate due trappole a glicol dietilenico e palline di vetro. Per le misure di recupero sono state utilizzate due trappole in serie. Tuttavia, in considerazione dell'alta efficienza del condensatore confermata dai risultati ottenuti nel controllo dei recuperi (nel caso di indagini per i composti organoclorurati), si ritiene sufficiente l'inserimento di una sola trappola. La testa della sonda di prelievo dei fumi e gas, che viene introdotta all'interno del camino, è provvista del cestello (con 1,2 g di lana di vetro per cm<sup>3</sup>) per trattenere le particelle solide grossolane. I prelievi sono stati eseguiti in isocinetismo. Il condensatore e le due trappole sono state alloggiare all'interno di un contenitore di metallo con ganci, per facilitare il trasporto in alto, sui camini dei forni inceneritori. Il peso totale del contenitore è di kg 9. Le polveri trattenute nel cestello e il condensato sono stati analizzati separatamente. La sonda di prelievo è stata lavata più volte con cloruro di metilene. Questo solvente di lavaggio è stato aggiunto a quello di estrazione della soluzione acquosa contenuta nel condensatore. Per l'estrazione delle sostanze che sono condensate nella soluzione di gorgogliamento, si procede nel modo seguente: il condensatore viene liberato (dalle congiunzioni coniche della sonda e delle trappole) e posto sopra un agitatore magnetico ruotante. Dal cono a smeriglio di alloggiamento del termometro, si introduce una bacchetta magnetizzata ricoperta di teflon. Dopo aver aggiunto 50 ml di cloruro di metilene, si mette sotto forte agitazione. La bacchetta magnetizzata non deve essere più lunga del diametro del fondo del condensatore e non deve avere un diametro maggiore della distanza fra il fondo del condensatore e la serpentina. Il cloruro di metilene, agitato energicamente, si diffonde in gocce piccolissime in tutto il condensatore operando la prima estrazione. Successivamente, in un imbuto separatore da 2 l vengono eseguite altre due estrazioni con 50 ml di cloruro di metilene. Il solvente per queste ultime due estrazioni viene prima utilizzato per lavare la serpentina e le pareti del condensatore. L'estratto del condensatore viene purificato secondo le modalità già indicate della Commissione del CNR per le metodiche di analisi dei microin-

quinanti clororganici. La separazione dei PCB dalle clorodiossine e clorodibenzofurani viene fatta mediante cromatografia su allumina. Il primo eluato lo si ottiene con una miscela di esano 98 % e cloruro di metilene 2 %. Il secondo eluato con una miscela n-esano cloruro di metilene 50-50. La prima frazione contiene PCB e PCN e nella seconda frazione sono presenti PCDD e PCDF. Le frazioni così ottenute, portate a piccoli volumi: 1 ml, vengono analizzate per via gas-cromatografica e in frammentografia di massa. Il particolato raccolto nei cestelli durante tutto il periodo di prelievo è stato di 9,11 g. Questa polvere viene estratta in Soxhlet con benzene per un periodo di 72 ore (circa 300 cicli). Su questo estratto viene eseguita la depurazione e la separazione delle classi di composti come descritto per l'estratto del condensatore. Il glicol dietilenico delle trappole viene estratto con benzene [1] ed analizzato a parte. Per le analisi sono stati utilizzati due gas-cromatografi a cattura di elettroni (HP 5840) e lo spettrometro di massa (HP 5985). Un gas-cromatografo equipaggiato con colonna impaccata di 1 m con OV 101 è stato utilizzato per le prove dei solventi e della vetreria prima di essere utilizzati per le analisi. L'altro gas-cromatografo è stato utilizzato per una prima indagine indicativa sulle policlorodibenzoparadiossine e policlorodibenzofurani presenti negli estratti. L'identità e la quantificazione delle PCDD e PCDF è stata eseguita in frammentografia di massa. L'analisi GC-MS è stata eseguita con lo spettrometro HP 5985 equipaggiato con colonna capillare 50 m SE 54 deat-

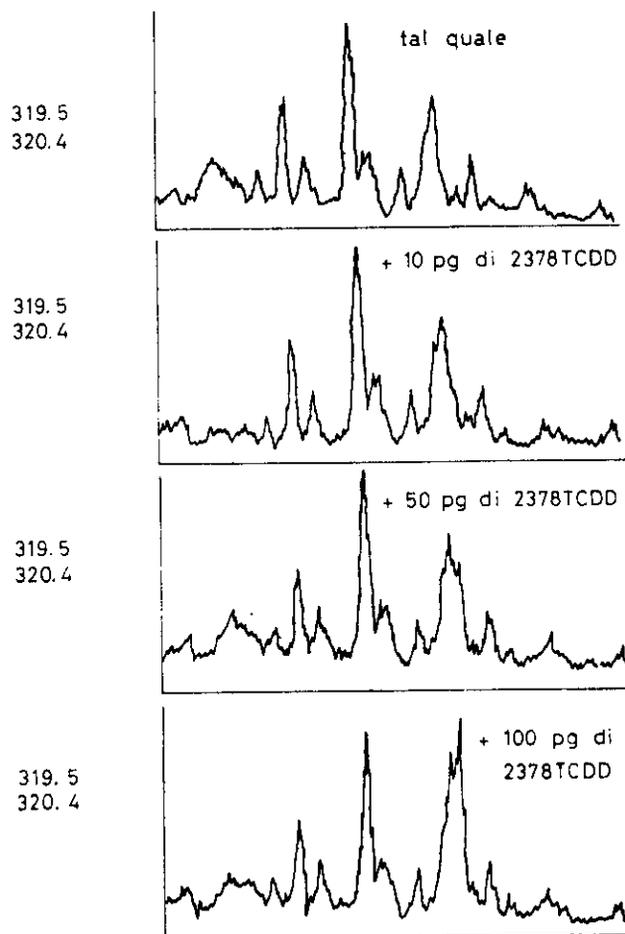


Fig. 2

tivata con silossano/temp. iniziale 50 °C 1,5 min alla T1, RATE 10 °C/min, T2 250 °C, Iniettor temp. 250 °C, EI = 70 ev. La determinazione quantitativa mediante GC-MS delle OCDD e OCDF eseguita sugli estratti provenienti dal condensato dei fumi e sulle polveri emesse, hanno dato i seguenti risultati: nel condensato 50 e 40 ng/Nm<sup>3</sup>U rispettivamente delle OCDD e OCDF, nelle polveri 40 e 28 ng/Nm<sup>3</sup>U rispettivamente di OCDD e OCDF. Le analisi delle TCDD sono state eseguite monotirando gli ioni a massa 320, 322 e 324. Tali cromatogrammi evidenziano la presenza di diverse TCDD.

Il picco della 2-3-7-8 TCDD, come si può vedere dalla Fig. 2, non si sovrappone esattamente ad alcuno dei picchi presenti, ma si colloca nella parte discendente, malformata, di uno di essi. Tale « spalla » è dovuta alla imperfetta separazione di due o più composti presenti nella zona della 2-3-7-8 TCDD. Aggiunte di 10, 50 e 100 picogrammi di 2-3-7-8 TCDD all'estratto proveniente dal condensatore dei fumi dell'inceneritore di Venezia, confermano quanto sopra detto e danno un'indicazione sulla quantità della 2-3-7-8 TCDD eventualmente presente nei fumi dell'inceneritore. Infatti se la corrente ionica in quel punto fosse dovuta alla 2-3-7-8 TCDD, la sua quantità sarebbe dell'ordine di 0,5 nanogrammi/Nm<sup>3</sup>. In Tab. 1 si riportano le caratteristiche delle emissioni.

Tabella 1. - *Tabella riassuntiva delle caratteristiche delle emissioni (valori medi).*

Polveri totali emesse .....	1,07 g/Nm <sup>3</sup> U
Piombo (nelle polveri).....	0,39 g/100 g
Rame (nelle polveri) .....	Tracce inferiori alla sensibilità del metodo
Zinco (nelle polveri) .....	1,16 g/100 g
Nichel (nelle polveri) .....	0,034 g/100 g
Cromo (nelle polveri).....	0,064 g/100 g
Cadmio (nelle polveri) .....	0,009 g/100 g
Anidride solforosa (fumi) .....	50 ppm
Ossidi di azoto (fumi).....	32 ppm
Acido cloridrico (fumi) .....	22 ppm
Acido fluoridrico (fumi) .....	0,11 mg di F/Nm <sup>3</sup>
Anidride carbonica (fumi) .....	0,2 %
Ossigeno (fumi) .....	20,7 %
Ossido di carbonio (fumi).....	Tracce
C <sub>cod</sub> (scorie) .....	6,14 %
Incombusti .....	21 g/100 g

## Contributo alla conoscenza delle polveri di alcuni legni nostrani ed esotici

P. MARINI BETTOLO (a), M. PATAMIA (b), A. PAOLETTI (a) e P.P. BOCCALON (a)

(a) Istituto di Medicina del Lavoro, Università Cattolica del Sacro Cuore, Roma;

(b) Cattedra di Chimica Generale e Inorganica, Università degli Studi, Istituto dell'Orto Botanico, Roma

**Riassunto.** - *Gli autori, perfezionando una metodica cromatografica su strato sottile da essi utilizzata in un recente lavoro, esaminano i componenti chimici di alcuni legni nostrani e di alcuni legni esotici non tropicali. Scopo del lavoro è fornire al medico e all'igienista industriale una metodica sempre più idonea allo studio dei legni commerciali. In base ai risultati ottenuti si può ipotizzare la potenziale patogenicità delle polveri di tali legni.*

**Summary (Identification of Components in Powders of Commercial woods).** - *An improved thin layer chromatographic procedure is used by the authors for the examination on both european and exotic non-tropical woods. The aim of the work is to propose to occupational physicians and industrial hygienists a better methodology for screening commercial woods. The results may indicate a correlation between the use of some woods and the occurrence of pathogenic effects.*

### INTRODUZIONE.

Le possibili azioni biologiche delle polveri di legno sono di ordine irritante, allergizzante, tossico ed oncogeno. Si sono pertanto sviluppati studi sulla composizione chimica del legno, sperimentazioni *in vivo* e *in vitro* della tossicità delle polveri o dei loro estratti, osservazioni cliniche ed epidemiologiche su soggetti a rischio, ed indagini ambientali nei luoghi di lavorazione del legno. Il presente contributo si colloca nell'ambito del primo gruppo di ricerche.

Recentemente abbiamo sperimentato [1] metodiche analitiche per la ricerca dei principali composti attivi contenuti negli estratti di certe latifoglie (*hardwoods*) esotiche; in tale studio abbiamo seguito quanto proposto da Marini Bettolo G.B. e coll. per l'analisi chimica su piante medicinali ed aromatiche [2]. Attualmente, perfezionando per i nostri scopi la metodica cromatografica proposta (TLC), ci siamo occupati di alcune conifere o *softwoods* nostrane (abete rosso e Larice) ed esotiche (Douglas e pitch pine) e di alcune latifoglie nostrane (acero campestre, castagno, ciliegio, faggio, frassino, noce, olivo, pioppo euroamericano, rovere e tiglio). È nelle nostre intenzioni fornire al medico e all'igienista industriale una metodica sempre più precisa, rapida ed affidabile, con la quale ottenere un primo screening sui composti potenzialmente tossici presenti nei legni commerciali.

### MATERIALI E METODI.

I campioni dei legni esaminati sono stati ridotti in polvere per rasatura manuale. Due grammi circa di polvere fine e bene essiccata sono stati quindi estratti con etanolo al 95% e con soluzione acquosa all'1% di HCl. Per la TLC abbiamo utilizzato lastre in gel di silice (Merck HF 254) contenenti un indicatore di fluorescenza. Per l'eluizione delle sostanze a differente polarità è stato utilizzato un sistema di solventi analogo a quello riportato in [2]. Le lastre cromatografiche, dopo eluizione ed essiccamento in stufa, sono state esaminate con lampada UV alla lunghezza d'onda di 254 nm, al fine di rilevare quei composti che mostrano fluorescenza o che danno assorbimento. Le lastre sono state quindi spruzzate con i seguenti reattivi (R), per evidenziare le principali classi di composti:

- R1. Ferricianuro di K/Cloruro ferrico: per polifenoli (fenoli, acidi fenolici, flavonoidi, catechine, tannini, cumarine, chinoni, stilbeni, ecc.);
- R2. Anidride acetica/Acido solforico: per terpeni, steroidi, steroli, saponine, ecc.;
- R3. Acido fosfomolibdico: per composti riducenti, maggiormente indicativo per i terpeni, se associato a R2;
- R4. Acido 3,5-dinitrobenzoico/Idrossido di K: per cardenolidi;
- R5. Nitrato basico di Bi/Acido acetico/Ioduro di K: per alcaloidi;
- R6. Anisaldeide solforica: per sostanze cumarino-ed antranoido-simili, specie se accoppiato con R1. Inoltre le lastre sono state spruzzate, in alternativa ai reattivi specifici, con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2N per evidenziare eventuali composti organici diversi dalle classi considerate e che chiameremo « composti non identificati ».

### RISULTATI.

I risultati sono elencati nella Tab. 1: nella prima colonna figurano i legni esaminati con il loro nome commerciale, con quello della specie e della famiglia; nella seconda colonna, simboleggiati con dei punti collocati in una scala che va da zero a uno, sono riportati gli Rf delle macchie cromatografiche rivelate con i reattivi

Tabella 1. - Legni commerciali analizzati in TLC. Per ciascun campione sono indicate le sostanze identificate, gli eluenti con i quali si è verificata la migliore risoluzione delle sostanze e gli Rf delle macchie cromatografiche rivelate con i reattivi.

LEGNI	Rf											ELUENTI	SOSTANZE
	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0		
ABETE ROSSO <i>Picea abies</i> Kerst Pinaceae									•	•		TOLUENE ETIL - ACETATO 1:1 v/v	POLIFENOLI
ACERO CAMPE STRE <i>Acer campestre</i> L Aceraceae			•					•	•			CLOROFORMIO METANOLO 9:1	POLIFENOLI COMPOSTI NON IDENT.
CASTAGNO <i>Castanea sativa</i> Mill Fagaceae									•	•		BUTANOLO A ACETI- CO:ACQUA 4:1:5	POLIFENOLI
												TOLUENE ETILACE- TATO 1:1	COMPOSTI NON IDENT.
CILIEGIO <i>Prunus avium</i> L Rosaceae		•			•				•	•		TOLUENE ETILACE- TATO 1:1	POLIFENOLI
		•		•								CLOROFORMIO METANOLO 9:1	
			•						•	•		TOLUENE ETILACE- TATO DIETILAMINA 5:4:1	
FAGGIO <i>Fagus sylvatica</i> L Fagaceae						•			•			CLOROFORMIO METANOLO 9:1	TERPENI
FRASSINO <i>Fraxinus excelsior</i> L Oleaceae			•						•			CLOROFORMIO METANOLO 9:1	POLIFENOLI
LARICE <i>Larix decidua</i> Mill Pinaceae							•			•		CLOROFORMIO A A- CETICO:ACQUA 50:45:5	POLIFENOLI
							•					TOLUENE ETILACE- TATO 1:1	COMPOSTI NON IDENT.
NOCE <i>Juglans regia</i> L Juglandaceae									•	•		BUTANOLO A ACETI- CO:ACQUA 4:1:5	POLIFENOLI
									•	•		CLOROFORMIO METANOLO 9:1	TERPENI
OLIVO <i>Olea europaea</i> L Oleaceae			•		•		•					CLOROFORMIO METANOLO 9:1	POLIFENOLI
PIOPPO EUROAM. <i>Populus eur</i> Guinier Salicaceae									•	•		CLOROFORMIO ETILACETATO 1:1	COMPOSTI NON IDENT.
ROVERE <i>Quercus petraea</i> Liebl Fagaceae					•							MEK:TOLUENE: MET-OH:A ACETI- CO:ACQUA 80:10:5:2:5	POLIFENOLI
TIGLIO <i>Tilia cordata</i> Mill. Tiliaceae									•	•		TOLUENE ETILACETATO 1:1	TERPENI
DOUGLAS <i>Pseudotsuga douglasii</i> Carr Pinaceae		•						•		•		TOLUENE ETILACETATO 1:1	POLIFENOLI
								•	•	•		CLOROFORMIO ETILACETATO 1:1	COMPOSTI NON IDENT.
PITCH PINE <i>Pinus spp</i> Pinaceae			•	•								CLOROFORMIO METANOLO 9:1	POLIFENOLI
									•			CLOROFORMIO METANOLO 9:1	COMPOSTI NON IDENT.

citati; nella terza colonna è indicato l'eluente con cui si è avuta la migliore risoluzione delle sostanze; nella quarta colonna sono indicate le classi dei composti chimici identificate.

#### COMMENTO.

Le classi di composti chimici da noi considerate comprendono la maggior parte dei metaboliti secondari delle piante legnose, che possono essere considerati dannosi per l'organismo [3]: i polifenoli, infatti, sono dotati di proprietà irritanti e sensibilizzanti; i cardenolidi sono provvisti di effetti cardioattivi; gli alcaloidi sono dotati di effetti tossico-sistemici e possono agire come liberatori d'istamina; le sostanze terpenoidi possiedono effetti irritanti e sensibilizzanti e, nel caso delle saponine, anche emolitici; alcune cumarine possiedono effetti fotosensibilizzanti. La principale differenza riscontrata tra i legni in esame e le latifoglie tropicali da noi già indagate [1] consiste nella mancanza,

nei primi, di cardenolidi e/o alcaloidi. Sempre ad una analisi globale, meno forti appaiono invece le differenze riguardo alla presenza di polifenoli e/o terpeni. Tali dati risultano in accordo con la chemiotassonomia [4]. Può meravigliare che nelle conifere, sia nostrane che esotiche, da noi esaminate non siano stati evidenziati terpeni, che sono tra le sostanze più caratteristiche della famiglia delle Pinacee [3]; è tuttavia da tener presente che l'analisi è stata condotta su polvere di legni ben stagionati, e pertanto privi di resine, e che alcune frazioni terpeniche volatili possono essere eliminate dagli estratti durante le prime fasi del trattamento che precede la cromatografia; inoltre restano da approfondire le « sostanze non identificate », isolate in tre dei quattro *softwoods* esaminati. Nelle latifoglie, accanto ai terpeni rinvenuti nel faggio, nel noce e nel tiglio, assai copiosa è la presenza di polifenoli, specie nel ciliegio, noce ed olivo. Date le proprietà di tali composti, l'analisi chimica consente di ipotizzare una maggiore capacità irritante e/o allergizzante di tali legni.

#### BIBLIOGRAFIA

1. MARINI BETTOLO, P., PAOLETTI, A. & NICOLETTI, M. 1981. Contributo alla conoscenza delle polveri di alcuni legni esotici. *Ann. Ist. Super. Sanità.* **17** (2): 189-198.
2. MARINI BETTOLO, G.B., NICOLETTI, M., PATAMIA, M., GALEFFI, C. & MESSANA, I. 1981. Plant screening by chemical and chromatographic procedures under field conditions. *J. Chromatogr.* **213**: 113-127.
3. HANSEN, B.M. 1981. *Woods injurious to human health.* W. de Gruyter, Berlin-New York.
4. HEGNAUER, R. 1964-1973. *Chemotaxonomie der Pflanzen.* Birkhaeuser Verlag, Basel - Stuttgart. pp. 1-6.