

# ESPOSIZIONE PROFESSIONALE AD IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI DURANTE LO SCAVO DI UNA GALLERIA STRADALE. RISULTATI PRELIMINARI\*

E. POIDOMANI\*\*, M.I. BARRA\*\*, C. KUNKAR\*\*, G. NOVEMBRE\*\*, G. GARGARO\*\*,  
F. RUSPOLINI\*\*\*

## *Introduzione.*

L'impiego di macchinari e mezzi per la movimentazione dei carichi nelle attività di scavo in sottosuolo ha comportato una riduzione dei tempi di lavorazione ma anche un aumento delle fonti di esposizione ad agenti chimici da parte dei lavoratori impiegati nel settore. Infatti, durante le varie fasi di lavorazione, (peraltro in ambienti confinati), si ha un'elevata diffusione di particolato e di vapori tossici, liberati nei processi di combustione dei motori diesel. Tra gli inquinanti emessi sono presenti anche gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA).

In tale studio si è valutato il rischio di esposizione ad IPA dei lavoratori addetti allo scavo di una galleria stradale.

Vengono definiti come IPA composti costituiti da due o più anelli benzenici condensati che possono avere gruppi alchilici o cicloalchilici brevi sostituiti e sono presenti come miscele molto complesse, variabili secondo la fonte di emissione. (MENICHINI *et al.*, 1991; 1992; 1994).

Essi si formano per combustione in carenza di ossigeno dai derivati del petrolio e del carbone e, più in generale, per processi termici di combustibili fossili, legna, o materiale organico (BECHER G. *et al.*, 1984; VAN DELFT J.H.M. *et al.*, 1998).

In Tabella I sono riportate le percentuali relative di alcuni IPA presenti nei gas di scarico dei motori diesel.

Anche se singolarmente nessuno degli IPA è stato sino ad ora classificato come cancerogeno certo per l'uomo, è noto che l'esposizione a catrame, pece oltre che a processi di combustione incompleta, possono causare neoplasie della pelle, del polmone e della vescica (MINOIA *et al.*, 2000).

La IARC (International Agency for Research on Cancer) ha classificato alcuni

\* Lavoro presentato al convegno "Rischi 2001. Prevenzione e protezione da agenti cancerogeni e mutageni", Modena, 28 settembre 2001.

\*\* INAIL - Direzione Generale, Consulenza Tecnica Accertamento Rischi e Prevenzione, Roma.

\*\*\* INAIL - Direzione Regionale Umbria, Consulenza Tecnica Accertamento Rischi e Prevenzione, Perugia.

di tali idrocarburi come possibili (gruppo 2A) o probabili (gruppo 2B) cancerogeni per l'uomo. Inoltre, otto IPA sono classificati CEE con la frase R45 (agente cancerogeno per l'uomo) così rientrando, in ambito nazionale, nelle direttive del D.Lgs. 626/1994 e successive modifiche (APOSTOLI *et al.*, 1997; PETRY T. *et al.*, 1996).

Ai fini dell'assicurazione obbligatoria gestita dall'INAIL, gli IPA sono classificati alla voce 30 della tabella delle malattie professionali come indicate dal D.P.R. n. 1124/1965 (allegato 4) e modificate dal D.P.R. n. 336/1994.

Tabella I

*Profilo degli IPA emessi dallo scarico diesel, espressi come percentuale sul totale; (APOSTOLI et al., 1996).*

IPA	%
Naftalene	85
Acenaftene	6
Fluorene	6
Fenantrene	1
Antracene	/
Fluorantene	0.1
Pirene	0.2
Benzo(a)antracene	0.2
Crisene	0.1
Benzo(b,j,k)fluorantene	0.05
Benzo(e)pirene	2
Perilene	/
Benzo(a)pirene	0.4
Dibenzo(a,h)antracene	1.5
Benzo(g,h,i)perilene	0.01
Indeno(1,2,3-cd)pirene	1.2
Coronene	0.3
Benzo triazolo/tiofeni	/

Dai dati INAIL (Banca Dati "Infocenter") risultano un totale di 838 casi di malattie professionali relative ad "idrocarburi aromatici" denunciati nel periodo temporale 1989-2000.

Tale lavoro rientra in una serie di studi programmati al fine di ottenere una mappatura del rischio espositivo da idrocarburi aromatici in diversi comparti lavorativi.

In questo studio sono stati monitorati i seguenti idrocarburi:

naftalene (NA), acenaftilene (ACL), acenaftene (AC), fluorene (FL), fenantrene (PHE), antracene (AN), fluorantene (FA), pirene (PY), benzo[a]antracene (BaA) (2A, R45), crisene (CHR), benzo[b]fluorantene (BbFA), benzo[a]pirene (BaP) (2A,

R45), dibenzo[a,h]antracene (DbahA) (2A, R45), benzo[g,h,i]perilene (BghiP), indeno[1,2,3-cd]pirene (IP) (2B).

### **Indagine ambientale.**

La campagna di monitoraggio è stata condotta presso una galleria stradale situata nella zona di Casenove presso Foligno, al termine dei lavori la lunghezza finale sarà di circa 700 m.

In quel momento l'attività di scavo della galleria era eseguita su entrambi i fronti ed era progredita per una lunghezza globale di circa 500m (300m + 200m).

Il ciclo di lavorazione prevede il susseguirsi delle seguenti fasi:

- scavo con uso di un martello idraulico, manovrato da un addetto specializzato (escavatorista);
- rimozione del materiale scavato con l'ausilio di pale meccaniche, di camion con cassone ribaltabile e di macchine dumpers (mansioni eseguite da autista e minatore);
- posizionamento delle "centine" portanti della volta (escavatorista) e ancoraggio manuale delle stesse (minatore);
- fissaggio tramite gettata di cemento effettuata a spruzzo, "spritz", (lancista);
- scavo del tratto inferiore della galleria, installazione e ancoraggio delle travi di supporto delle centine (piedritti), effettuato con l'ausilio di pale meccaniche e martello idraulico (minatore ed escavatorista);
- posa in opera dei sistemi di drenaggio delle acque filtrate e finitura delle pareti della galleria tramite riempimento delle casseforme (carpentiere);
- finitura.

Durante il processo di scavo i lavoratori risultano esposti continuamente sia al particolato che all'emissione di esausti da combustione incompleta e parziale dei motori diesel delle macchine operatrici, motrici, dei gruppi elettrogeni e delle macchine per il compimento delle attività "accessorie correlate".

Tale esposizione è funzione anche dell'intensità dell'attività svolta.

Sul fronte dello scavo, il ricambio d'aria è attuato tramite un condotto di adduzione avente diametro di 70-80 cm che percorre il tunnel longitudinalmente. L'aria immessa è prelevata direttamente nella zona antistante l'imbocco della galleria, i fumi e gli scarichi vengono così diluiti e trascinati all'esterno dalla massa d'aria introdotta.

L'addetto al martello idraulico (escavatorista) interviene sia nell'attività di scavo che in quella di posa delle centine, gli altri operai, invece, si alternano in varie mansioni e attività che li portano anche all'esterno della galleria. In questo caso la mansione eseguita per un periodo più lungo è stata utilizzata per la classificazione ai fini di questo studio (GIULIANI *et al.*, 1991).

### **Materiali e metodi.**

**Campionamento** — È stato utilizzato un sistema di campionamento a doppio corpo con cui è possibile effettuare prelievi sia della fase vapore (adsorbimento in fiala) che del particolato (filtrazione su membrana) (COLOMBINI *et al.*, 1998). Il sistema captante comprende: un filtro in PTFE di diametro 37 mm e 2  $\mu$ m di

porosità (Zefluor, Poll Gelman Sciences Cat. No. P5P J035) contenuto in una cassetta in poliestere opaco da diametro 37 mm con space ring in cellulosa da 37 mm OD e 32 mm ID (SKC Inc. Cat. No. 225-23) collegata alla fiala XAD 2 (SKC Cat. No. 226-30-04) attraverso un tubo flessibile di 1,5 cm.

Sono stati effettuati sia campionamenti ambientali che personali ad un flusso di 2 L/min con una durata di prelievo rispettivamente di circa 5 e 10 ore. Al termine i filtri sono stati raccolti in vials da scintillazione da 20 ml e, data la fotosensibilità degli IPA, conservati al buio.

I filtri e gli strati adsorbenti della fiala (front e back) sono stati trattati separatamente con 3 ml di soluzione estraente (acetonitrile, grado HPLC, 99% v/v) e sottoposti ad estrazione con ultrasuoni per circa 20 min. L'estratto è stato filtrato con filtri monouso a membrana PTFE (porosità 0,45  $\mu\text{m}$ ) e successivamente analizzato in parallelo, mediante analisi in GC/MS e in HPLC-UV/DAD (DENNIS *et al.*, 1984).

L'analisi quantitativa è stata condotta costruendo la retta di taratura per ogni IPA ricercato utilizzando una soluzione madre standard da 10  $\mu\text{g/ml}$  di PAH calibration mix in acetonitrile (Lot. LA 87025 47940-U) e preparandone altre per successive diluizioni.

#### *Analisi strumentale* — GC-MS

Per l'analisi dei campioni in GC-MS è stata seguita la metodica NIOSH 5515.

Le condizioni d'analisi sono state le seguenti:

- GC-Trace ThermoQuest, programma di temperatura 80°C per 1 min, da 80 °C a 136°C (14°C/min), da 136°C a 260 °C (4°C/min) per 15 min, 260°C a 300°C (15 °C/min) per 10 min;
- Colonna: SGE BP5 30 m, 0,25  $\mu\text{m}$  diametro interno;
- Rivelatore: trappola ionica, full scan m/z 40-370;
- Carrier: He;
- Iniettore: splitless 1 ml/min, temperatura 200°C;
- Rivelatore: sorgente 250°C, transfer line 300°C.

La determinazione degli IPA è stata effettuata mediante spettrometria di massa seguendo il segnale caratteristico della sostanza di partenza che è lo ione molecolare per tutti gli idrocarburi eccezione fatta per l'acenaftene di cui è stato seguito lo ione [M-1] e per lo standard interno (dodecilbenzene) di cui è stato seguito lo ione a m/z 92.

Nel caso di isomeri strutturali (ad esempio, fluorantene e pirene) si è seguito lo ione molecolare, distinguendo gli isomeri attraverso il tempo di ritenzione.

Ciò ha comportato l'ottenimento e l'analisi di 11 tracce cromatografiche per ciascun campione, una per ciascun frammento di massa ricercato (Fig.1).



L'analisi quantitativa è stata effettuata utilizzando dodecilbenzene, quale standard interno, alla concentrazione di 43 ng/ml.

La deviazione standard percentuale è risultata inferiore al 20% calcolata su tre iniezioni per ogni campione e il valore di LOD è stato di 10 ng/ml (0,04  $\mu$ g per campione).

Nell'analisi dei campioni è stata rilevata la presenza di una notevole quantità di sostanze "interferenti", spesso "sovrapposti" agli IPA ricercati. La possibilità di individuare gli ioni molecolari dei singoli IPA ha permesso, però, di eliminare le interferenze anche senza una preliminare purificazione degli stessi.

#### HPLC-UV

Per l'analisi dei campioni in HPLC è stata seguita la metodica NIOSH 5506.

Le condizioni di analisi sono state le seguenti:

- Pompa HPLC: ThermoQuest Spectra Serie P4000; flusso 1,5 ml/min, loop 100  $\mu$ l, gradiente acetonitrile - acqua 40:60 (v/v) per 10 min, fino al 100% di acetonitrile in 40 min e 100% acetonitrile per 10 min;
- Rivelatore: DAD Spectra System UV 6000 LP, lunghezze d'onda 222-254-296 nm; acquisizione spettro 200-300 nm;
- Colonna: Supelcosil LC-PAH 15 cm, 4,6 mm diametro interno, 5  $\mu$ m, termostata a 20 °C;
- Degasatore: Spectra System SCM 1000;
- Autocampionatore: AS 3500 termostato alla temperatura di 4°C.

Sono stati iniettati in colonna 20  $\mu$ l di estratto.

Si è calcolata per ogni idrocarburo la deviazione standard percentuale effettuando quattordici iniezioni del composto ed ottenendo un valore massimo pari al 15% e si è calcolato, per ognuno di loro, il valore di LOQ pari a 30 ng/ml.

La ricerca dei singoli IPA è stata effettuata selezionando i massimi di assorbimento caratteristici delle singole sostanze. Gli errori dovuti all'eventuale presenza di composti interferenti sono stati minimizzati acquisendo gli spettri di assorbimento dei singoli idrocarburi standard confrontandoli con quelli presenti nel cromatogramma del campione incognito (Fig. 2).

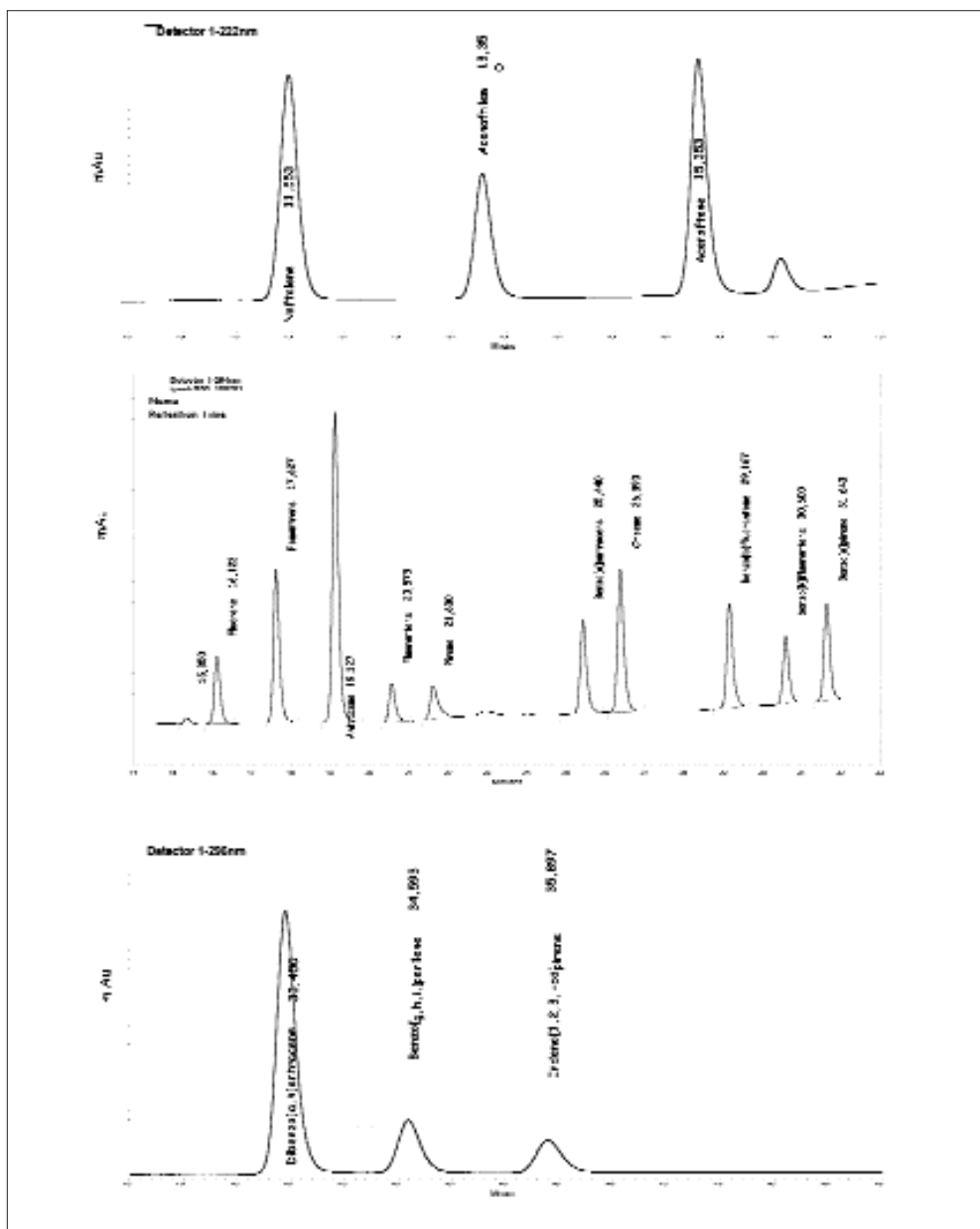


Fig. 2: Cromatogramma HPLC: assorbimento degli IPA a tre lunghezze d'onda: 222, 254, 296 nm.

## Risultati.

I risultati ottenuti ci consentono di valutare le “mansioni” maggiormente a rischio tra quelle indagate: escavatorista, minatore, autista, lancista e carpentiere. I dati di esposizione medi ad IPA totali (somma dei 15 IPA investigati) per le diverse mansioni sono riportati schematicamente in grafico (Fig. 3).

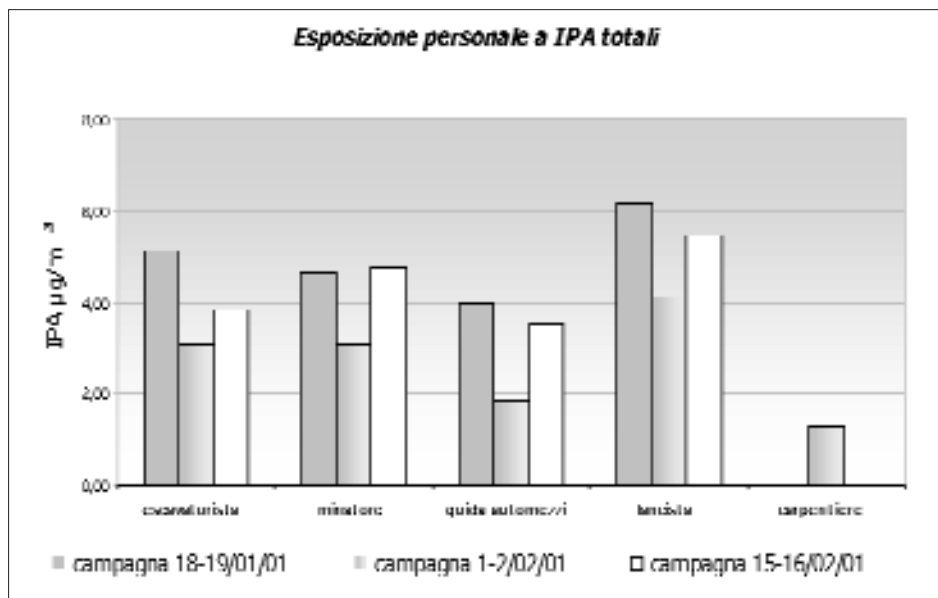


Fig. 3: Valori medi di esposizione personale ad IPA totali per ogni mansione, nelle tre campagne di monitoraggio.

Da esso non si evince una notevole differenza di esposizione per le diverse mansioni, ad eccezione di quella di carpentiere che risulta a minor rischio. Tale “omogeneità espositiva” è spiegabile oltre che per la presenza di un sistema di ventilazione che allontana gli inquinanti dal fronte di scavo, abbassandone la concentrazione proprio nel punto di maggior generazione degli stessi, anche per l’intercambiabilità delle mansioni tra gli operai impiegati nella zona di scavo.

I carpentieri, invece, eseguendo un’unica mansione ed operando, al momento del campionamento, in prossimità dell’imbocco della galleria sono esposti a valori inferiori di idrocarburi policiclici.

Questi risultati sono confermati anche dai valori del monitoraggio ambientale, le



cui concentrazioni medie di IPA totali in tre aree della galleria (fronte scavo, centro ed imbocco galleria) sono riportati in grafico (Fig. 4). Anche in questo caso si osserva che le concentrazioni ambientali degli idrocarburi nelle zone del fronte e di centro galleria sono comparabili.

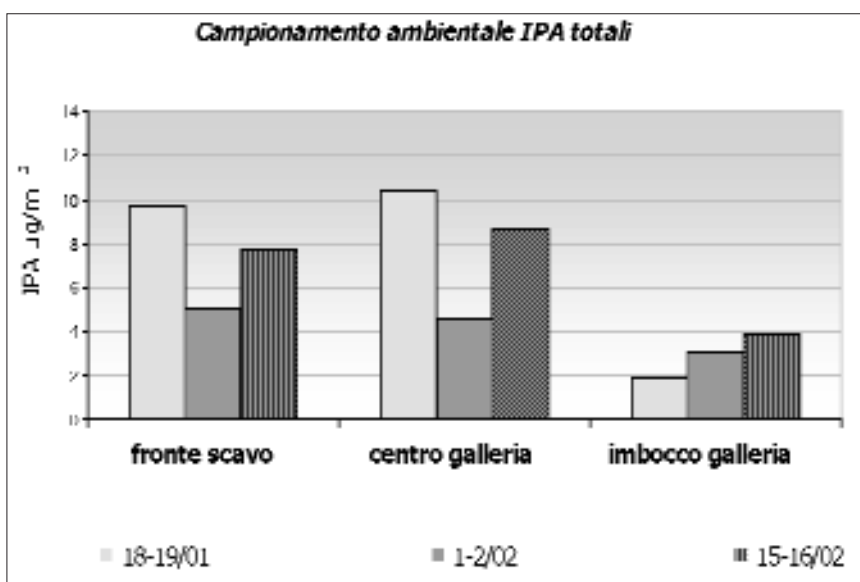


Fig. 4: Valori medi degli IPA totali campionati nelle tre aree della galleria: fronte scavo, centro ed imbocco.

Tuttavia nei monitoraggi ambientali sono stati rilevati valori più elevati rispetto a quelli personali. Questo è probabilmente imputabile al fatto che gli operai svolgono alcune attività lavorative anche all'esterno della galleria stessa.

Per quanto concerne, invece, la variabilità riscontrata nelle tre campagne sia nei monitoraggi ambientali che personali, questa è legata alla diversa entità nonché alla tipologia di lavoro svolto.

Al fine di avere un quadro espositivo più accurato sono riportati di seguito i profili medi dei 15 IPA indagati per mansione (Fig. 5 e Fig. 6).

Dai grafici si evidenzia una preponderanza degli idrocarburi a basso peso molecolare (fino a 178 u.m.a.), con una netta prevalenza del naftalene (>40%), mentre i rimanenti IPA sono presenti in concentrazioni variabili, inferiori al 5%. Resta problematico quantificare l'esposizione professionale a tali sostanze data la non unicità dei valori limite di esposizione esistenti. La determinazione degli agenti cancerogeni richiesta dal D.Lgs. 626/1994, nei casi di esposizione, andrebbe "normata" in maniera più dettagliata (CARTA P. *et al.*, 1996).

Le indicazioni che provengono da altri Paesi riportano un limite ACGIH per gli IPA estratti dal materiale corpuscolare con benzene o cicloesano pari a  $0,2 \text{ mg/m}^3$  (limite adottato anche da Danimarca, Svizzera e Paesi Bassi). In Norvegia viene adottato un limite, applicato a composti dosati con tecnica analitica diversa (analisi gas cromatografica) pari a  $40 \mu\text{g/m}^3$  per tutti gli IPA estraibili.

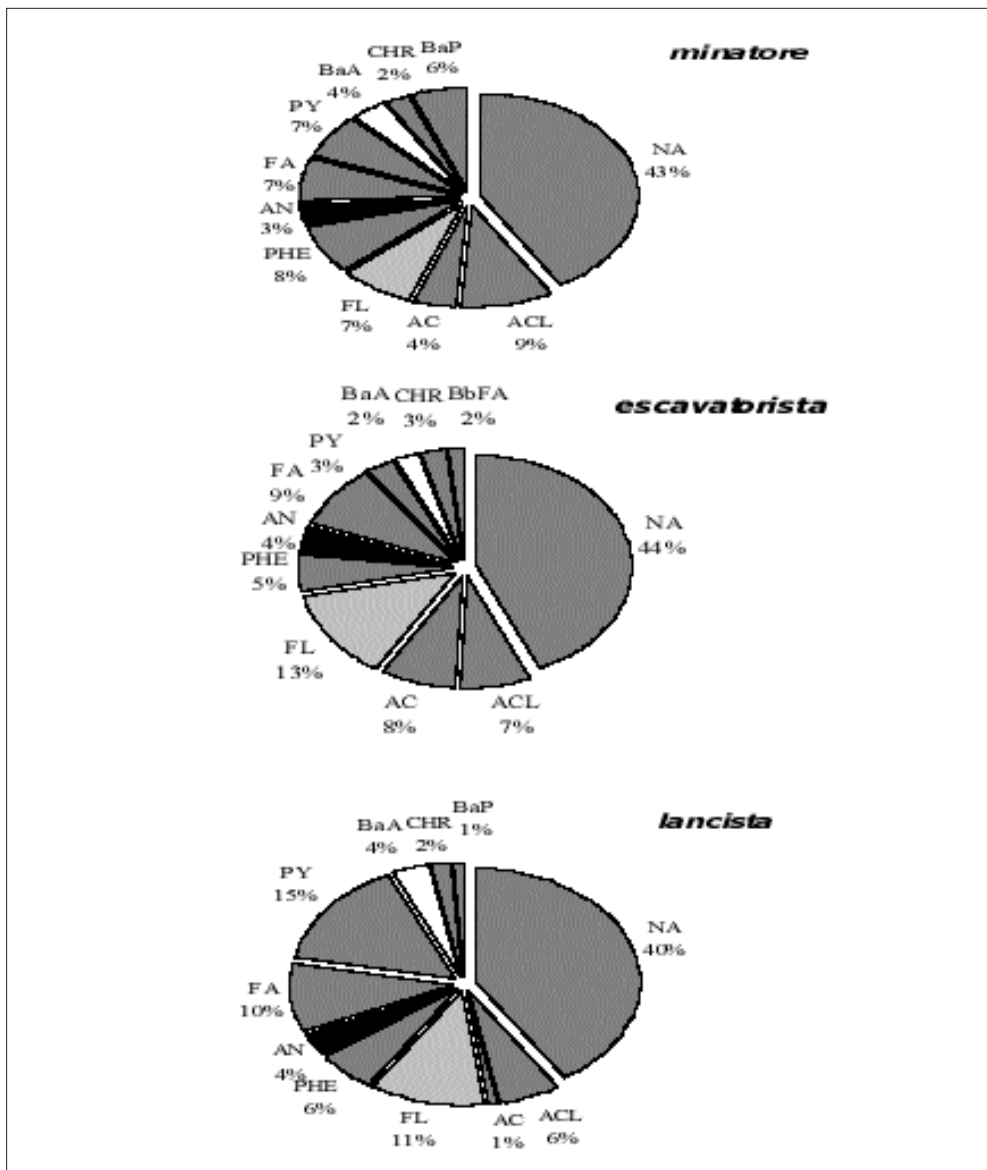


Fig. 5: Profili medi dei 15 IPA indagati per le mansioni di minatore, escavatorista e lancista.

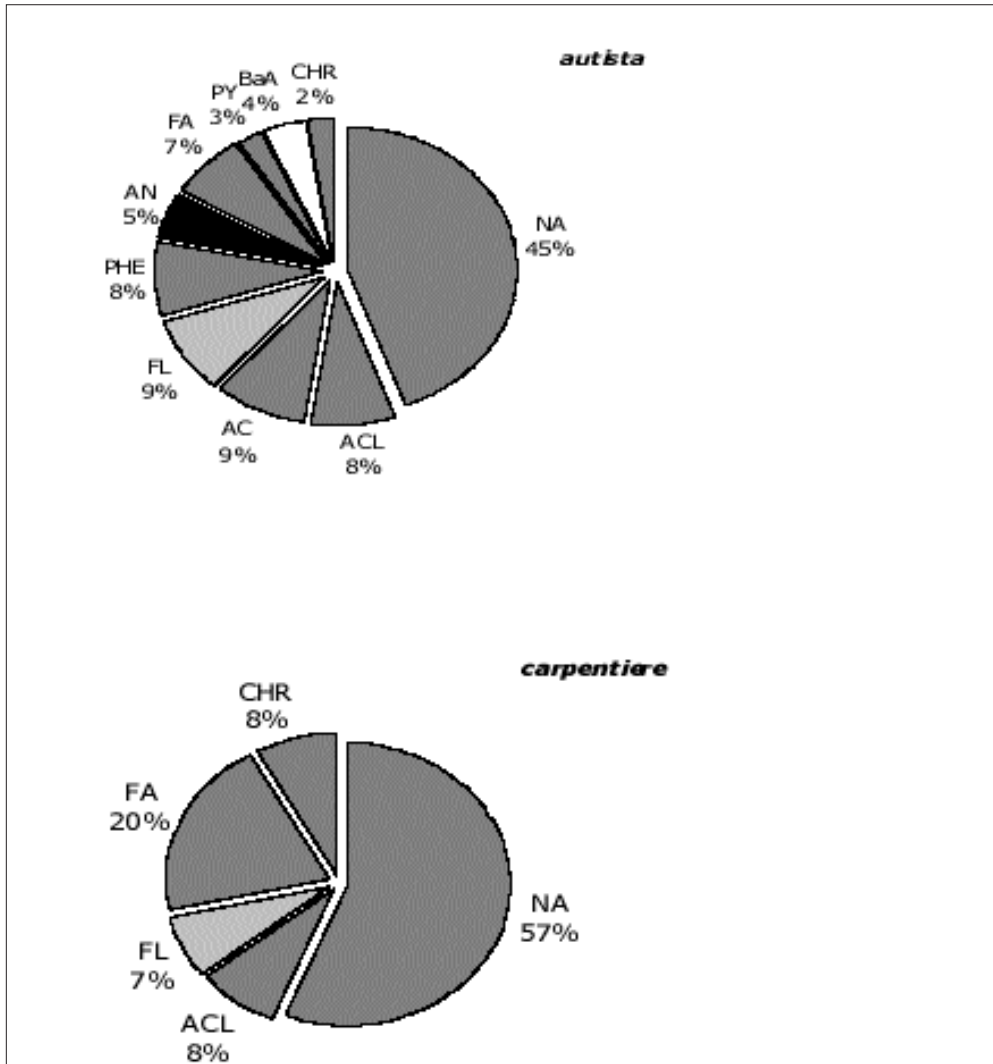


Fig. 6: Profili medi dei 15 IPA indagati per le mansioni di autista e carpentiere.

Allo stato attuale, esistono, per miscele di un certo numero di IPA, i valori limite proposti dagli Intended Changes 96-97 dell'ACGIH in cui si propone per la prima volta un valore di  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per la miscela dei 15 IPA della lista dell'USNTP.

E' comunque il benzo[a]pirene il composto per il quale esistono un maggior numero di valori guida:  $0,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  proposto nel 1988 in Francia e  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per il TRK tedesco (ALESSIO L. *et al.*, 1997; APOSTOLI P. *et al.*, 1997).

Riferendoci alla proposta di limite dell'ACGIH di  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , i valori di esposizione media personale riscontrati in questo studio superano il livello di attenzione suggerito dalla NIOSH (1/2 del TLV) per tutte le mansioni indagate, ad eccezione del carpentiere, spiegabile da quanto detto in precedenza.

### Conclusioni.

L'indagine ambientale ha evidenziato che i valori di esposizione professionale ad idrocarburi policiclici aromatici durante le operazioni di scavo in sottosuolo sono elevati. In tal senso gli interventi prevenzionali devono portare, in accordo con il D.Lgs. 626/1994, ad esposizioni più basse possibili. Dove non è possibile eliminare le stesse sostanze dal ciclo lavorativo occorrerà intervenire sull'efficienza ed efficacia dei sistemi di aerazione nonché sulla dotazione dei dispositivi di protezione individuale.

La caratterizzazione e la quantificazione degli IPA presenti può essere utile per ottenere un quadro più approfondito di un'attività lavorativa svolta in luogo confinato, al fine sia di correlare gli idrocarburi presenti ed alcuni traccianti (benzo[a]pirene) individuati di frequente nelle indagini ambientali e sia di intraprendere un successivo mirato monitoraggio biologico (BECHER *et al.*, 1998).

### RIASSUNTO

Durante le attività di scavo in sottoterraneo i lavoratori sono esposti al rischio derivante dall'inalazione di particolato e di vapori tossici provenienti dagli scarichi dei motori diesel dei macchinari utilizzati. Tra gli inquinanti nocivi sono stati ricercati gli idrocarburi policiclici aromatici, classificati dalla IARC come possibili o probabili cancerogeni per l'uomo.

Si sono eseguite alcune campagne di monitoraggio ambientale durante lo scavo di una galleria stradale, sita in località Casenove presso Foligno (PG), effettuando sia prelievi ambientali che personali. Sono stati ricercati 15 IPA sia mediante tecnica HPLC - UV/DAD che GC-MS.

### SUMMARY

Tunnel workers are exposed to gases and particles from blasting and diesel exhausts.

In this study we analyzed exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) that are contained in the exhausts.

Several compounds of this group have been classified by the IARC as probable (2A) or possible (2B) human carcinogens.

This paper report findings from a monitoring survey of PAHs collected inside a tunnel placed in Umbria.

Samples have been analyzed with both capillary gas chromatography with mass spectrometry detection and high performance liquid chromatography with diode array detection to search 15 PAH.

## BIBLIOGRAFIA

**ALESSIO L., APOSTOLI P. et al.:** TOSSICOLOGIA E PREVENZIONE DEI RISCHI DA ESPOSIZIONE PROFESSIONALE A IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI. (I) LINEE GUIDA PER LA PREVENZIONE DEI RISCHI DA ESPOSIZIONE PROFESSIONALE A IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI, *G. ITAL. MED. LAV. ERG.*, 1997,19, 4: 131-136.

**APOSTOLI P., CASSANO F. ET AL.:** TOSSICOLOGIA E PREVENZIONE DEI RISCHI DA ESPOSIZIONE PROFESSIONALE A IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI. (II) TOSSICOLOGIA. VALUTAZIONE DELL'ESPOSIZIONE. MONITORAGGIO AMBIENTALE E BIOLOGICO, *G. ITAL. MED. LAV. ERG.*, 1997,19, 4: 137-151.

**APOSTOLI P., MINOIA C., ALESSIO L.:** Atti Convegno Nazionale Idrocarburi policiclici aromatici negli ambienti di vita e di lavoro, Gargnano, 27 marzo 1996

**BECHER G., HAUGEN A., BJORESTH A.:** MULTIMETHOD DETERMINATION OF OCCUPATIONAL EXPOSURE TO POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN AN ALUMINUM PLANT, *CARCINOGENESIS*, 1984, 5, 5: 647-651.

**CARTA P., FLORE C.:** VALUTAZIONE DELLE ESPOSIZIONI AD IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI, Università degli studi di Cagliari Istituto di medicina del lavoro, 1996.

**COLOMBINI M.P., FUOCO R. et al.:** DETERMINATION OF POLYAROMATIC HYDROCARBONS IN ATMOSPHERIC PARTICULATE SAMPLES BY HPLC WITH FLUORESCENCE DETECTION: A FIELD APPLICATION, *MICROCHEMICA JOURNAL*, 1998, 59, 2: 228-238.

**DENNIS M. J., MASSEY R.C. et al.:** COMPARISON OF A CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHIC AND A HIGH-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHIC METHOD OF ANALYSIS FOR POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN FOOD, *JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY*, 1984, 285: 127-133.

**GIULIANO G., CATALANO P.:** Atti Convegno Nazionale Lavoro e salute in miniera ed in cava: inquinamento da polveri e gas e patologia respiratoria, Massa Marittima, 5-6 dicembre 1991.

**MENECHINI E., TANCREDI F.:** OSSERVAZIONI SUL DOSAGGIO DI ALCUNI COMPOSTI POLICICLICI AROMATICI NELL'APPLICAZIONE DELLE "LINEE GUIDA PER LE EMISSIONI INDUSTRIALI" (D.M. 12 LUGLIO 1990), *INQUINAMENTO*, 1994, 6: 44-48.

**MENICHINI E.:** OPINION ADOPTED BY THE ITALIAN NATIONAL ADVISORY TOXICOLOGICAL COMMITTEE ON POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS, *RAPPORTO ISTISAN 92/4*.

**- -:** VERSO LA DEFINIZIONE DI UNO STANDARD DI QUALITÀ PER GLI IPA IN ATMOSFERA, Atti del Convegno: *INQUINAMENTO ATMOSFERICO DA IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI (IPA) NELLE CITTÀ ITALIANE*, La Spezia, 18-19 giugno 1992.

**MENICHINI E., ROSSI L.:** IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI: BASI SCIENTIFICHE PER LA PROPOSTA DI LINEE GUIDA, *Rapporto ISTISAN 91/27*.

**MINOIA C., PERBELLINI L.:** MONITORAGGIO AMBIENTALE E BIOLOGICO DELL'ESPOSIZIONE PROFESSIONALE A XENOBIOTICI: IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI, Ed. Morgan, 2, gennaio 2000.

**PETRY T., SCHMID P., SCHLATTER C.:** THE USE OF TOXIC EQUIVALENCY FACTORS IN ASSESSING OCCUPATIONAL AND ENVIRONMENTAL HEALTH RISK ASSOCIATED WITH

EXPOUSURE TO AIRBORNE MIXTURES OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHS), *CHEMOSPHERE*, 1996, 32, 4: 639-648.

*VAN DELFT J.H.M., STEENWINKEL M.J.S.T. ET AL.:* MONITORING OF OCCUPATIONAL EXPOSURE TO POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN A CARBON-ELECTRODE MANUFACTURING PLANT, *ANN. OCCUP. HYG.*, 1998, 42, 2: 105-114.