

CARATTERIZZAZIONE DEL CARBURANTE PER VELIVOLI AERONAUTICI AI FINI DELLA VALUTAZIONE DEL RISCHIO DA ESPOSIZIONE PROFESSIONALE

M.I. Barra, M.R. Fizzano, G. Novembre

INAIL - Direzione Generale - Consulenza Tecnica Accertamento Rischi e Prevenzione

RIASSUNTO

Nell'ambito di un studio sui rischi professionali nel settore aeronautico condotto dalla CONTARP Centrale, è stato preliminarmente sviluppato un metodo analitico per l'analisi di vapori emessi da JP-8. Il metodo è stato messo a punto per quantificare 14 composti preventivamente selezionati tra quelli presenti in maggiore concentrazione e interessanti del punto di vista igienistico industriale.

Per la caratterizzazione del carburante è stata utilizzata la gas cromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma (GC-FID). In laboratorio sono state effettuate diverse prove su vapori emessi dal carburante, prelevati simulando le condizioni di campionamento ambientale e personale. Nel presente lavoro sono descritte le condizioni analitiche individuate per la caratterizzazione del carburante.

SUMMARY

In this paper is reported a new analytical method implemented to evaluate the personal exposure to jet fuel vapours. 14 components relevance for industrial hygienist are analysed using gas chromatography and flame ionization detector techniques. The analytical condition and results about retention times, precision, limit of detection, limit of quantification, linearity and recovery are reported.

1. PREMESSA

Nell'ambito del progetto condotto dalla CONTARP Centrale relativo alla valutazione dei rischi professionali del settore aeronautico, è emersa la necessità di valutare, per quanto concerne il rischio chimico, l'esposizione a vapori emessi dal carburante utilizzato per il rifornimento dei velivoli.

Oggetto del presente studio è la caratterizzazione del JP-8 (jet propellant -8), uno dei carburanti più utilizzati soprattutto in ambito militare.

Questo, dal punto di vista chimico, è una complessa miscela di composti C4-C14 appartenenti a diverse classi: quelle degli alcani (n- e isoalcani), delle olefine, dei nafteni e degli aromatici. La composizione è variabile, anche se è comunque individuabile il 18% di composti aromatici (U.S. department, 1998). A temperatura ambiente si presenta come liquido incolore, con tendenza ad evaporare, di odore simile al cherosene.

L'esposizione professionale a JP-8 è a carico dei lavoratori adibiti al suo trasporto e di coloro che, nelle linee di volo sono addetti al rifornimento carburante. I rischi sono legati ai compo-

nenti presenti nella miscela ma non sono molti gli studi finalizzati all'analisi dell'esposizione professionale a Jp-8. A livello tossicologico in letteratura vengono riportati come effetti fatica, calo dell'attenzione, mal di testa, nausea, vomito, iperattività vegetativa e, talora, è stata anche riscontrata diminuzione nella capacità di mantenere l'equilibrio. Sono anche riferiti irritazione della pelle, neurotossicità, nefrotossicità fino alla cancerogenicità nei ratti maschi (PAHULA et al., 1997).

Anche se notoriamente i tempi di rifornimento sono brevi, le grandi quantità di carburante travasate hanno indotto ad un ulteriore approfondimento.

Ai fini di monitorare l'esposizione globale dei lavoratori alle varie sostanze presenti nel carburante, sono state, prima di tutto, individuate le sostanze di maggior interesse igienistico-industriale basandosi sui dati presenti nella scheda di sicurezza, sulle informazioni desunte dalla letteratura e sui limiti di esposizione professionale cogenti o emanati dall'American Conference of Governmental Industrial Hygienist (ACGIH). In tal modo è stata focalizzata l'attenzione sulle sostanze riportate nella seguente Tabella 1, ove sono anche indicati i limiti di esposizione professionale.

Tabella 1: **Sostanze individuate e relativi limiti di esposizione professionale**

	SOSTANZA INQUINANTE	TLV-TWA (mg/mc)		TLV-STEL (mg/mc)	
		Normativa italiana	ACGIH	Normativa italiana	ACGIH
Idrocarburi alifatici	Pentano	-	1770		
	Esano	-	176		3500
	Eptano	2085 ¹	1640		2050
	Ottano	-	1401		
	Nonano	-	1050		
	Decano	-	-		
	Undecano	-	-		
Idrocarburi aromatici	Benzene	3,25 ²	1,6		8
	Toluene	192 ³	188	384 ³	
	Trimetilbenzene	100 ¹	123		
	Xilene	221 ¹	434	442 ¹	651
	Etiltoluene	-	-		
	Etilbenzene	10 ¹	434	884 ¹	350

Per la misura dei livelli di concentrazione in aria di tali sostanze è stata messa a punto una metodica di analisi specifica di seguito descritta. Poiché si tratta di un Metodo interno, non Ufficiale, sono stati sviluppati i parametri di prestazione caratteristici di nostro interesse per una prima applicazione. Di seguito viene proposta la versione del metodo in uso attualmente per le indagini ambientali condotte nell'ambito del progetto.

1 D.M. 26/6/2004 (mg/mc³).

2 D.Lgs. 66/2000 (mg/mc³).

3 Calcolata per 7 ore di lavoro effettivo.

2. CARATTERIZZAZIONE CARBURANTE - MATERIALI E METODI

2.1 Condizioni analitiche

Per la caratterizzazione del carburante si è utilizzata la tecnica gas cromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma (GC-FID), facendo riferimento alla metodiche analitiche NIOSH 1500 e NIOSH 1550, rispettivamente relative all'identificazione degli idrocarburi a basso punto di ebollizione e di quelli presenti nelle nafta.

Le condizioni cromatografiche utilizzate sono le seguenti:

- Colonna RTX-5MS (lunghezza 60 m, 0,32 mm ID, porosità 0.50 μm df);
- Fase mobile: elio con flusso costante di 1ml/min;
- Temperatura in colonna: 40°C per 3 min., 3°C/min. fino a 200°C, 200°C per 2 min per un tempo complessivo di 60 min.;
- Iniettore alla temperatura di 250°C;
- Rivelatore alla temperatura di 300°C;
- Quantità di campione iniettato in colonna è pari a 1 μl .

2.2 Soluzioni standard

Diluendo una soluzione madre preparata miscelando i singoli standard con disolfuro di carbonio (CS_2), sono state preparate sei soluzioni a concentrazioni note, contenenti ciascuna tutte le sostanze di interesse.

Le concentrazioni delle singole sostanze nelle soluzioni sono riportate in Tabella 2.

Tabella 2: Concentrazioni delle soluzioni standard

Sostanza	Concentrazioni standard ($\mu\text{g}/\text{ml}$)					
	Soluzione 1	Soluzione 2	Soluzione 3	Soluzione 4	Soluzione 5	Soluzione 6
n-pentano	3,13	6,26	31,3	62,6	93,9	187,8
n-esano	3,3	6,6	33	66	99	198
benzene	4,39	8,78	43,9	87,8	131,7	263,4
n-eptano	3,41	6,82	34,1	68,2	102,3	204,6
toluene	4,33	8,66	43,3	86,6	129,9	259,8
n-ottano	3,5	7	35	70	105	210
etilbenzene	4,33	8,66	43,3	86,6	129,9	259,8
n-nonano	3,59	7,18	35,9	71,8	107,7	215,4
o-xilene	4,39	8,78	43,9	87,8	131,7	263,4
propilbenzene	4,31	8,62	43,1	86,2	129,3	258,6
3-etiltoluene	4,32	8,64	43,2	86,4	129,6	259,2
n-decano	3,65	7,3	36,5	73	109,5	219
1,2,3-trimetilbenzene	4,45	8,9	44,5	89	133,5	267
n-undecano	3,7	7,4	37	74	111	222

2.3 Simulazione del campionamento

In laboratorio è stato effettuato un prelievo di vapori emessi dal carburante, simulando le condizioni di campionamento attivo. In un gorgogliatore sono stati inseriti 30 ml di carburante e questo è stato collegato ad una pompa di campionamento operante ai flussi di 0.2 l/min e 0.1 l/min. I vapori sono stati adsorbiti su una fiala di carbone attivo (Coconut Shell Charcoal Catalog 226-0; 4mm ID, 6mm OD x 7cm - 100mg front, 50mg back) a temperatura ambiente, stimabile sui 25-30°C. Sono stati effettuati prelievi per tempi diversi: 5 min, 10 min, 15 min e 30 min. Le fiale sono state estratte con 2 ml di CS₂ e poste sotto agitazione per 30 minuti.

3. RISULTATI E DISCUSSIONI

3.1 Cromatogrammi e specificità

In Figura 1 è riportato il cromatogramma tipo di una soluzione standard a concentrazione nota. In Figura 2 è riportato quello dei vapori emessi dal carburante captati su fiale secondo la metodologia di campionamento precedentemente descritta. In questo ultimo cromatogramma sono stati identificati, in base ai tempi di ritenzione ed evidenziati gli analisi di interesse. In Figura 3 è riportato il cromatogramma di un bianco eseguito in un ambiente di lavoro in cui vi è esposizione a JP-8.

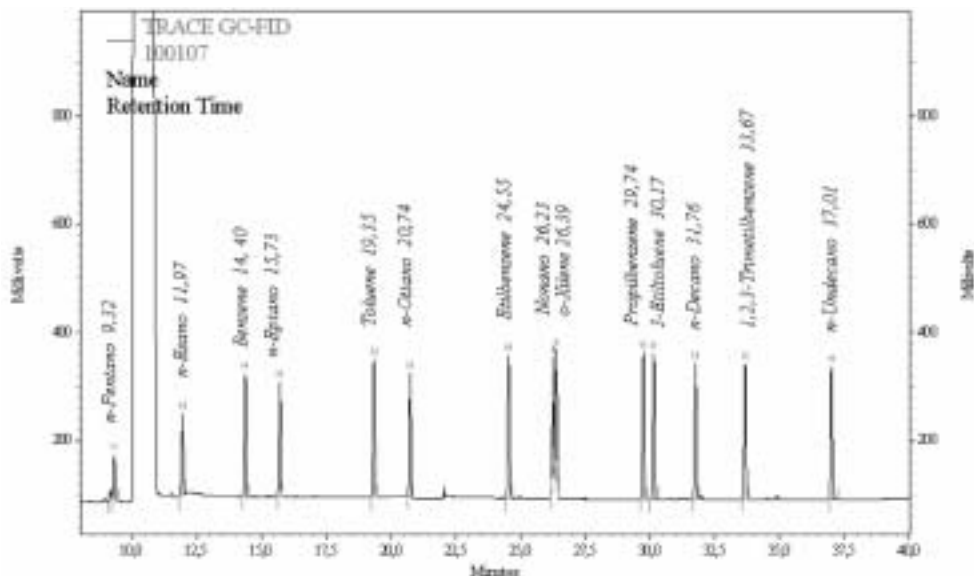


Figura 1: Cromatogramma di una soluzione standard

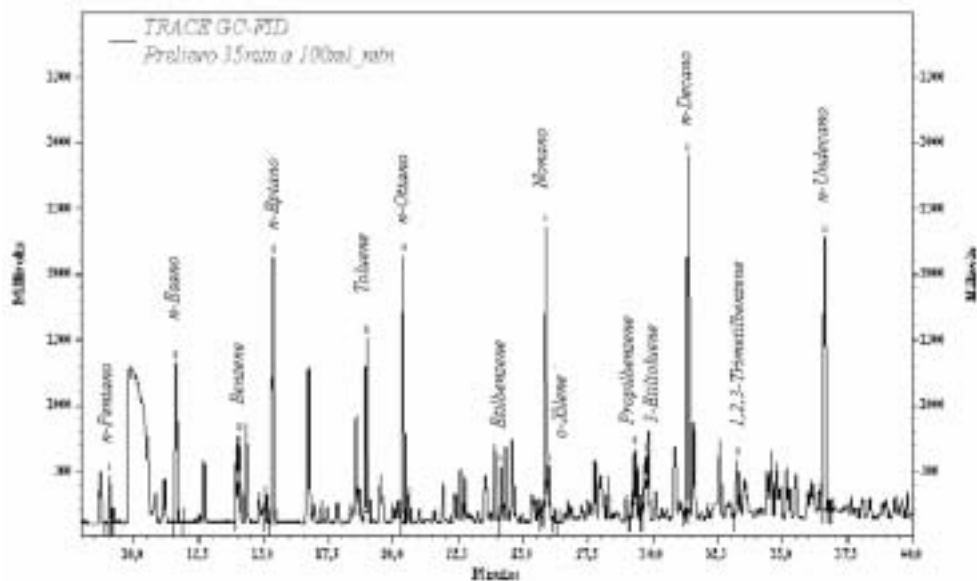


Figura 2: Cromatogramma dei vapori emessi dal carburante captati su fiale

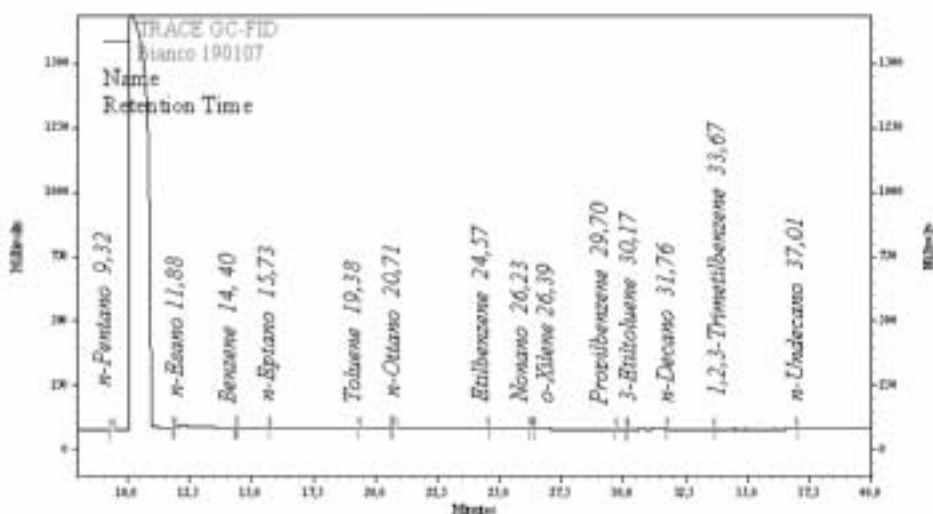


Figura 3: Cromatogramma di un bianco

3.2 Linearità

Per lo studio della linearità sono stati calcolati in base alle regressioni lineari i coefficienti delle curve ottenute per ogni analita indagato, iniettando ciascuna soluzione standard tre volte.

Nella seguente Tabella 3 sono riportate, per le curve di calibrazione, la pendenza (a), l'intercetta (b), i valori di r^2 , lo scarto tipo del processo di misurazione (s_{x0}) ed il coefficiente di variazione del processo di misurazione (V_{x0}), calcolati secondo quanto riportato nel manuale Unichim 179/0.

Tabella 3: Parametri delle curve di calibrazione

Analita	a	b	r^2	s_{x0}	V_{x0}
n-pentano	-4213389,45	917269,81	0.9969	0.0155	7.0
n-esano	-576518,05	1040682,50	0.9994	0.0068	3.1
benzene	174751,01	1189125,79	0.9992	0.0078	3.6
n-eptano	686731,72	1211343,34	0.9990	0.0087	3.9
toluene	-1143647,14	1368732,37	0.9993	0.0071	3.2
n-ottano	-541706,06	1380594,94	0.9992	0.0076	3.4
etilbenzene	-3133472,90	1497289,64	0.9991	0.0084	3.8
n-nonano	2050711,27	979046,64	0.9981	0.0122	5.5
o-xilene	2413672,34	966608,75	0.9981	0.0121	5.5
propilbenzene	-3596794,42	1557086,31	0.9988	0.0094	4.3
3-etiltoluene	-4478362,18	1613457,36	0.9987	0.0099	4.5
n-decano -	2637182,09	1560737,79	0.9990	0.0089	4.0
1,2,3-trimetilbenzene	-4629780,89	1524819,37	0.9987	0.0100	4.6
n-undecano	-2982104,38	1547115,87	0.9989	0.0093	4.2

3.3 Efficienza di recupero

L'efficienza di recupero è stata valutata facendo adsorbire i vapori di soluzioni a concentrazione nota su fiala ed estraendoli secondo il procedimento prima descritto. Sono state eseguite due prove a concentrazioni differenti i cui risultati sono riportati nella seguente Tabella 4:

Tabella 4: Efficienza di recupero

Analita	Efficienza 1		Efficienza 2	
	Concentrazione (µg/ml)	%	Concentrazione (µg/ml)	%
n-pentano	12,52	104	25,04	109
n-esano	13,52	86	27,04	85
benzene	17,58	88	35,16	90
n-eptano	13,66	100	27,32	107
toluene	17,34	90	35	90
n-ottano	14	89	28	92
etilbenzene	17,34	98	35	96
n-nonano	14,36	81	29	87
o-xilene	17,58	82	35	88
propilbenzene	17,24	99	34	96
3-etiltoluene	17,28	99	35	94
n-decano	14,6	96	29	95
1,2,3-trimetilbenzene	17,8	97	36	93
n-undecano	14,8	99	30	97

3.4 Limite di rivelabilità e quantizzazione

Il limiti di rivelabilità (LOD) e quantizzazione (LOQ) sono stati calcolati usando le seguenti equazioni (OSHA, 2007):

$$\text{LOD} = 3 * S_{xy}/a$$

$$\text{LOQ} = 10 * S_{xy}/a$$

I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 5:

Tabella 5: LOD e LOQ

Analita	LOD	LOQ
n-pentano	0.58	1.94
n-esano	0.96	3.21
benzene	0.54	1.80
n-eptano	0.50	1.67
toluene	0.50	1.67
n-ottano	0.46	1.53
etilbenzene	0.72	2.42
n-nonano	0.49	1.64
o-xilene	0.56	1.88
propilbenzene	0.56	1.87
3-etiltoluene	0.56	1.87
n-decano	0.49	1.63
1,2,3-trimetilbenzene	0.58	1.94
n-undecano	0.49	1.64

3.5 Precisione

Per la valutazione della precisione del metodo sono stati considerati il caso di prove effettuate su una stessa soluzione, nello stesso laboratorio, dallo stesso operatore, utilizzando la stessa apparecchiatura, in un intervallo di tempo breve (ripetibilità stretta). Sono state eseguite tre prove nello stesso giorno utilizzando la soluzione a concentrazione nota n.1 (Tabella 2). In Tabella 6 sono riportati i valori delle aree dei picchi, le relative deviazioni standard ed i coefficienti di variazione (CV%).

Tabella 6: Prove di precisione

Analita	Ripetibilità stretta	
	Area \pm DS	CV%
n-pentano	2046276 \pm 26290	1.28
n-esano	3690767 \pm 4585	0.12
benzene	5032510 \pm 60313	1.20
n-eptano	4038799 \pm 6153	0.15
toluene	5715635 \pm 64122	1.12
n-ottano	4409653 \pm 41067	0.93
etilbenzene	5734227 \pm 107008	1.87
n-nonano	3917959 \pm 73665	1.88
o-xilene	4406890 \pm 63275	1.44
propilbenzene	5982693 \pm 88702	1.48
3-etiltoluene	5867053 \pm 41379	0.71
n-decano	4856844 \pm 64417	1.33
1,2,3-trimetilbenzene	5575519 \pm 29502	0.53
n-undecano	4834141 \pm 62905	1.30

4. CONCLUSIONI

L'assenza a livello nazionale ed internazionale di una metodica specifica per l'analisi del carburante jp-8 ai fini della valutazione dell'esposizione professionale alle sostanze chimiche presenti nella miscela ci ha portato a mettere a punto la metodica analitica illustrata.

Le prove effettuate, anche se non coprono interamente quelle necessarie per una convalida di un metodo a livello normativo nazionale o internazionale, sono da ritenersi sufficienti per l'utilizzo del metodo stesso ai fini dell'indagine ambientale nell'ambito del progetto in corso. Se i risultati saranno sufficientemente interessanti, si procederà ad una convalida a livello normativo.

BIBLIOGRAFIA

U.S. Department of Health and Human Services: Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological profile for JP-5 and JP-8, 1998.

E. Pahula, G. Lemasters, L. Smith, G. Talaska, S. Simpson, J. Joyce, K. Trinh, J. Lu: Jet fuel exposure in the United States air force, Appl. Occup. Environ. Hyg. 12(9), 1997.

UNICHIM: Linee guida per la validazione di metodi analitici nei laboratori chimici - criteri generali manuale 179/0, 1999.

OSHA: Evaluation Guidelines For Air Sampling Methods Utilizing Chromatographic Analysis <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/chromguide/chromguide.html>, 2007.

K.D. Dietzel, J.L. Campbell, M. J. Bartlett, M. L. Witten, J. W. Fisher: Validation of a gas Chromatography/mass spectrometry method for the quantification of aerosolized Jet Propellant 8, Journal of Chromatography A, 1093, 2005.