

IL CARBONIO ELEMENTARE COME AGENTE CANCEROGENO: ASPETTI TECNICI E NORMATIVI

Intervento a cura dello staff di
igiene industriale del



EVENTO: Le settimane sicurezza 2023
14/11/2023 – *Il rischio chimico e il rischio cancerogeno: novità*

Organizzato da



Classificazione del carbonio elementare

L' Agenzia internazionale per la ricerca sul cancro (IARC-OMS), ha rivalutato la cancerogenicità degli scarichi da motori diesel nel 2012.

Oggi gli “scarichi da motori diesel” sono quindi classificati come sostanze di Gruppo 1 – Cancerogeni per l'uomo.

A febbraio 2021, in seguito all'adozione del Decreto Interministeriale 11 febbraio 2021 che recepisce le direttive europee (UE) 2019/130 e (UE) 2019/983 in materia di protezione contro i rischi di agenti cancerogeni e mutageni, sono stati sostituiti e aggiornati i contenuti degli allegati XLII e XLIII del D.Lgs. 81/08.

Nuove voci inserite nell'allegato XLII

6. Lavori comportanti l'esposizione a polvere di silice cristallina respirabile, generata da un procedimento di lavorazione. (voce introdotta dal D.Lgs. 44/2020)

7. Lavori comportanti penetrazione cutanea di oli minerali precedentemente usati nei motori a combustione interna per lubrificare e raffreddare le parti mobili all'interno del motore.

8. Lavori comportanti l'esposizione alle emissioni di gas di scarico dei motori diesel.

Nuova voce inserita nell'allegato XLIII

Emissioni di gas di scarico dei motori diesel 0,05 mg/mc

(Misurate sotto forma di carbonio elementare)

Il valore limite si applica a decorrere dal 21 febbraio 2023. Per le attività minerarie sotterranee e la costruzione di gallerie, il valore limite si applica a decorrere dal 21 febbraio 2026.

Perche' il carbonio elementare?

I GAS DI SCARICO DEI MOTORI DIESEL SONO MISCELE COMPLESSE DI MOLTISSIMI COMPOSTI CHIMICI IN FASE GASSOSA O SOLIDA (PARTICOLATO)

IARC PRECISA CHE IL CARBONIO ELEMENTARE E' COMUNEMENTE UTILIZZATO COME **MARCATORE DI ESPOSIZIONE** PER LE EMISSIONI DI GAS DI SCARICO DEI MOTORI DIESEL

IL PARTICOLATO E' COSTITUITO DA PARTICELLE DEL DIAMETRO $< 2,5 \mu\text{m}$ ED ANCHE DA PARTICELLE DAL DIAMETRO $< 0,1 \mu\text{m}$

Cosa s'intende per carbonio elementare (letteratura)?

BLACK CARBON (BC)*: ANTICA DICITURA QUALITATIVA CHE SI BASA SULLA CARATTERISTICA CHE HANNO LE PARTICELLE DI CARBONIO REFRATTARIO DI ASSORBIRE TUTTE LE LUNGHEZZE D'ONDA DELLA RADIAZIONE SOLARE

ELEMENTAR CARBON (EC)*: PARTICELLE CARBONIOSE STABILI FINO A 4000°K IN ATMOSFERA INERTE E CHE SI OSSIDANO SOLO IN ATMOSFERA OSSIDANTE A $T > 340^{\circ}\text{C}$.

ORGANIC CARBON (OC)*: PARTICELLE NELLE QUALI IL CARBONIO E' LEGATO AD ALTRI ELEMENTI (H₂,O₂, S, ECC)

TOTAL CARBON (TC)*: SOMMA DI OC, EC, ecc.

*Fonte: Anal. Bioanal Chem (2014) 406:99-122

Cosa s'intende per carbonio elementare (UNI EN 16909:2017)?

3.1.1

total carbon

TC

total quantity of carbon in a PM sample, including EC, OC and IC

Note 1 to entry: The amount of TC released from a PM sample in the specified thermal desorption and oxidation process may be different from other analytical methods.

3.1.2

inorganic carbon

IC

fraction of carbon belonging to mineral species, including carbonates and other species

Cosa s'intende per carbonio elementare (UNI EN 16909:2017)?

3.1.3

carbonate carbon

CC

fraction of carbon belonging to a carbonate compound

Note 1 to entry: Carbonate carbon (mainly CaCO_3 and MgCO_3) is viewed as the only inorganic carbon fraction being released within the temperature range used in the thermal protocol.

3.1.4

elemental carbon

EC

fraction of total carbon in a PM sample, characterized by its non-volatility and chemical inertness according to the specified thermal-optical protocol

Note 1 to entry: EC evolves from the sample by oxidation at elevated temperatures.

3.1.5

organic carbon

OC

fraction of total carbon in a PM sample that is volatilized or pyrolyzed in the non-oxidizing part of the specified thermal-optical protocol

3.1.6

pyrolytic carbon

PC

fraction of organic carbon transformed by pyrolysis to elemental carbon, which is subsequently corrected by the specified thermal-optical protocol

Come si genera il carbonio elementare?

PIROLISI (ES.FIAMMA LIBERA IN AMBIENTE ATMOSFERICO) DI SOSTANZE ORGANICHE (LEGNO, PLASTICA, GOMMA ECC.)



Come si genera il carbonio elementare?

FRAMMENTAZIONE DI CARBONE MINERALE (MINIERE E DEPOSITI DI CARBONE)

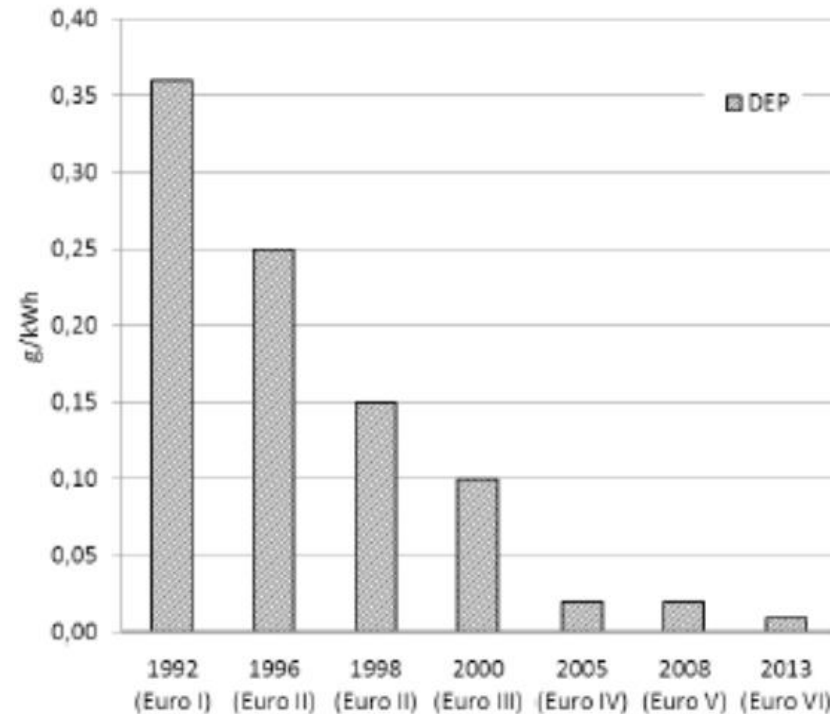


Come si genera il carbonio elementare?

GAS DI SCARICO DI MOTORI A COMBUSTIONE INTERNA DI CHEROSENE (AEREI), GASOLI (AUTOVEICOLI) O OLI MEDIO-PESANTI (NAVI)



Come si genera il carbonio elementare?



Development of emission standards for heavy-duty diesel engines in the EU:

DEP: diesel exhaust particles, Redrawn by NEG (2016) from the data presented in [Ecopoint. DieselNet. 2013 [cited 2013; Available from: <https://www.dieselnet.com/>].

Fonte: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/4f1ee141-dd4e-11e6-ad7c-01aa75ed71a1/language-en>

Come si campiona il carbonio elementare da motori?

SCOEL/OPIN/2016-403 afferma che il particolato prodotto per combustione dei motori diesel “tradizionali” è formato sia da **particelle fini con diametro < 2,5 µm che da particelle ultrafini (diam. < 0,1 µm).**

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM) “Monitoring Diesel Exhaust in the workplace” (2016, 5th Edition), riporta i risultati di diversi studi a supporto della teoria che, quando la fonte di CE è principalmente la combustione, ci si può aspettare che campionamenti con differenti elutriatori o mediante IOM diano risultati comparabili di CE poiché le particelle generate dalla combustione sono generalmente **inferiori a 1 µm di diametro.**

Come si campiona il carbonio elementare da motori?



SKC Respirable Dust Cyclone Performance Guide

Publication 1519 Rev 221031

Optimal flow rates to meet performance criteria



SKC Aluminum Cyclone
Cat. Nos. 225-01-01, -01-02
2.5 L/min for 4- μ m 50% cut-point

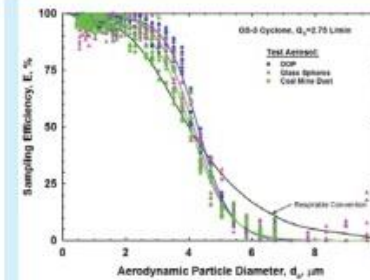
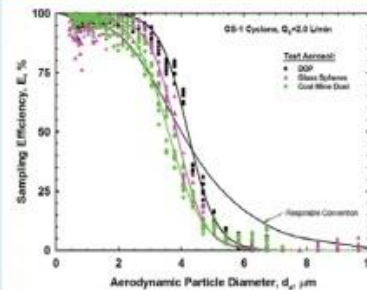
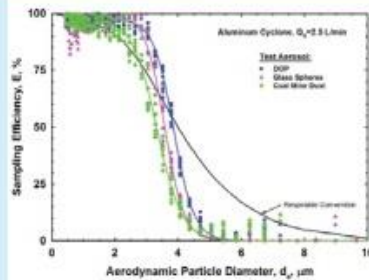


SKC GS-1 Cyclone
Cat. No. 225-105
2 L/min for 4 μ m 50% cut-point
3 L/min for 3.5- μ m cut-point
1.7 or 2 L/min with DPM cassette



SKC GS-3 Cyclone
Cat. Nos. 225-100, -103
2.75 L/min for 4- μ m cut-point

Collection efficiency relative to ISO 7708/CEN criteria in OSHA silica rule and ACGIH® TLV®s



Come si campiona il carbonio elementare da motori?



Come si campiona il carbonio elementare da motori?

ESEMPI UTILIZZO DI ELUTRIATORI

Al fine di ridurre il carico del filtro (mulini, frantoi ecc.)

Al fine di selezionare il tipo di carbonio elementare (miniere, cave)

Come si campiona il carbonio elementare da motori?

Strategia di campionamento (UNI EN 689:2019):

- Definizione dei SEG (gruppi di esposizione simile)
- Per ogni SEG **3** (4 o 5) **campionamenti preliminari**
- Se $< 0,1$ ($0,15$ o $0,2$) del (VLEP ($0,005 \text{ mg/m}^3$) – CONFORMITA'
- Se anche uno solo $> \text{VLEP}$ – NON CONFORMITA'
- Se anche uno solo $\geq 0,1$ ($0,15$ o $0,2$) VLEP – effettuare misurazioni aggiuntive (almeno 6 misure da trattare statisticamente per valutare la CONFORMITA')

Come si analizza il carbonio elementare?

NIOSH 5040 (che prevede campionamento senza e con elutriatore in ambienti di lavoro)

DIESEL PARTICULATE MATTER (as Elemental Carbon)		5040
C	AW: 12.01	CAS: none
		RTECS: none
METHOD: 5040: Issue 3		EVALUATION: FULL
		Issue 1: 15 May 1996 Issue 3: 15 March 2003
OSHA: no PEL NIOSH: no REL ACGIH: 20 µg/m ³ as elemental carbon (proposed [1])		PROPERTIES: nonvolatile solid
SYNONYMS (related terms): diesel particulate matter, diesel exhaust, diesel soot, diesel emissions		
SAMPLING		MEASUREMENT
SAMPLER:	FILTER: quartz-fiber, 37-mm; size-selective sampler may be required [2].	TECHNIQUE: Thermal-optical analysis; flame ionization detector (FID)
FLOW RATE:	2 to 4 L/min (typical)	ANALYTE: Elemental carbon (EC). Total carbon is determined, but an EC exposure marker was proposed. See [2] for details.
VOL-MIN:	142 L @ 40 µg/m ³	FILTER
-MAX:	19 m ³ (for filter load of ~ 90 µg/cm ²)	PUNCH SIZE: 1.5 cm ² (or other [2])
SHIPMENT:	Routine	CALIBRATION: Methane injection
SAMPLE STABILITY:	Stable	RANGE: 1 to 105 µg per filter portion (See also [2].)
BLANKS:	2 to 10 field blanks per set	ESTIMATED LOD: 0.3 µg per filter portion
ACCURACY		PRECISION (\$,): 0.19 @ 1 µg C, 0.01 @ 10 to 72 µg C
RANGE STUDIED:	23 to 240 µg/m ³ (See also ref. [2].)	
BIAS:	None (See also ref. [2].)	

Come si analizza il carbonio elementare?

UNI EN 16909:2017 (che prevede il campionamento secondo uni en 12341:2014 - PM 2,5 in aria ambiente)

NORMA EUROPEA	Aria Ambiente - Determinazione di carbonio elementare (EC) e di carbonio organico (OC) depositato su filtri	UNI EN 16909
		APRILE 2017
	Ambient air - Measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) collected on filters	
	La presente norma europea si applica per la misurazione del carbonio elementare (EC, Elementar Carbon) e del carbonio organico (OC, Organic Carbon) a seguito del requisito, stabilito per tutti gli stati membri della UE a partire da giugno 2010, per la misura di EC ed OC nel particolato raccolto presso i siti di background secondo la Direttiva del Consiglio 2008/50/EC relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa [1]. La presente norma europea descrive le procedure analitiche per la determinazione di EC ed OC depositati su filtri in fibra di quarzo, espressi in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, ed il conseguente calcolo delle concentrazioni in $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Il campionamento su filtri deve essere effettuato in conformità alla EN 12341:2014 per il $\text{PM}_{2,5}$. Il processo di campionamento determina la frazione dimensionale del particolato, la cattura del materiale semi-volatile e la raccolta/perdita di composti organici sul filtro al momento del campionamento.	

Come si analizza il carbonio elementare?

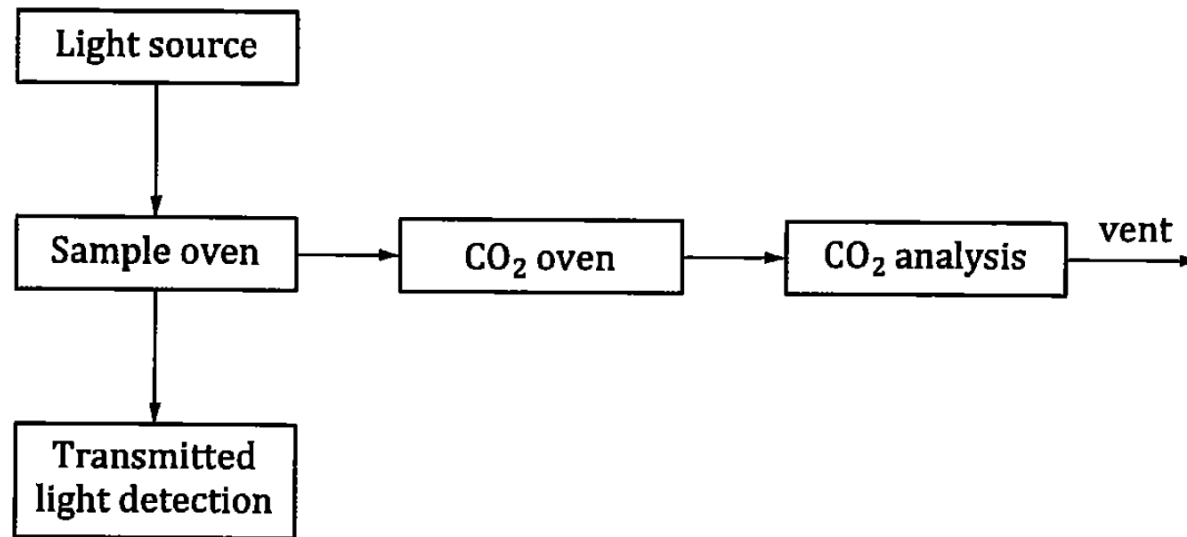
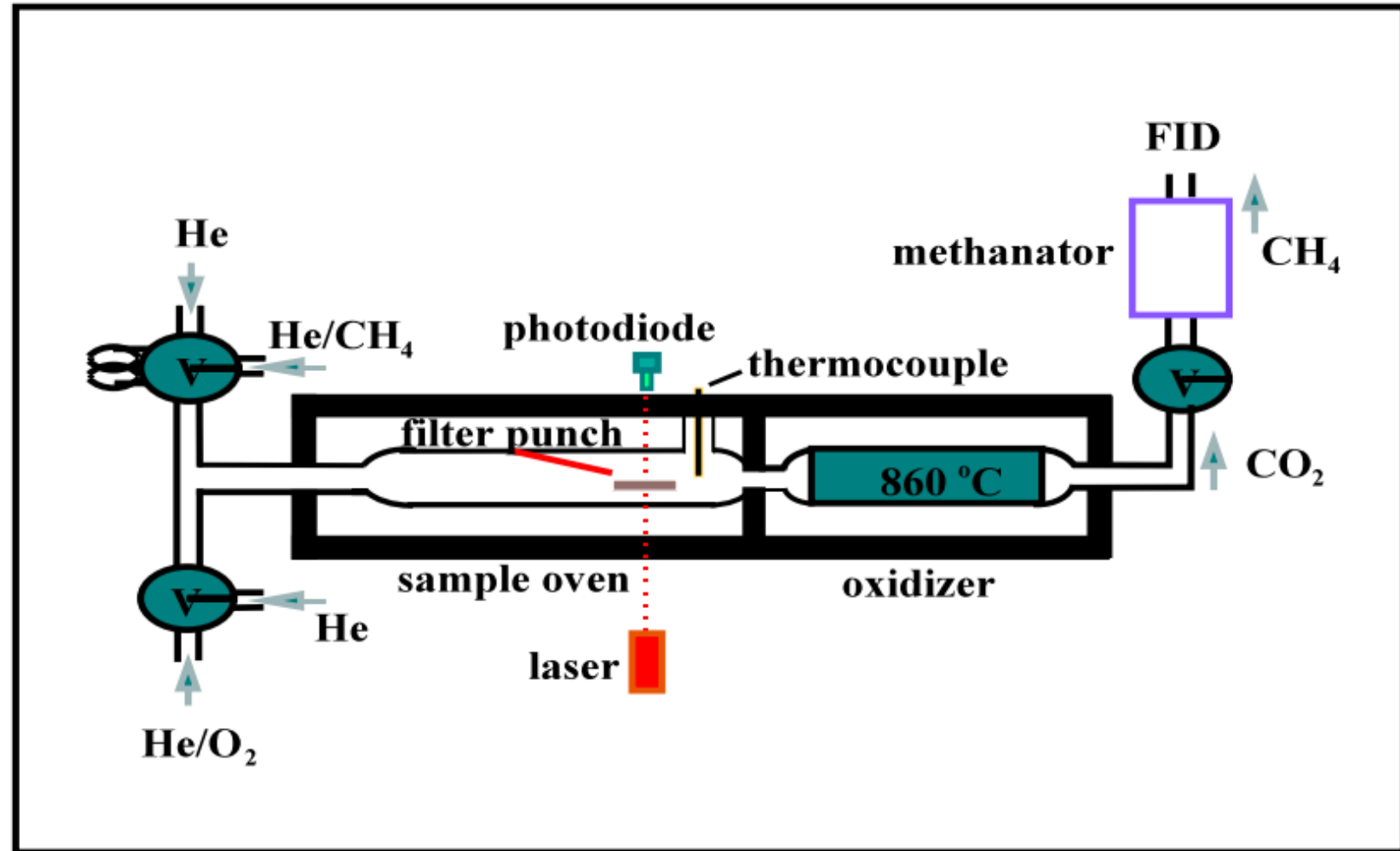


Figure 1 — Simple scheme of a thermal-optical analyser

Fonte: UNI EN 16909:2017

Come si analizza il carbonio elementare?

Rappresentazione
schematica
dell'analizzatore
termo-ottico



Fonte: NIOSH

Come si analizza il carbonio elementare?

Table 1 — Temperature steps and step durations for EUSAAR2

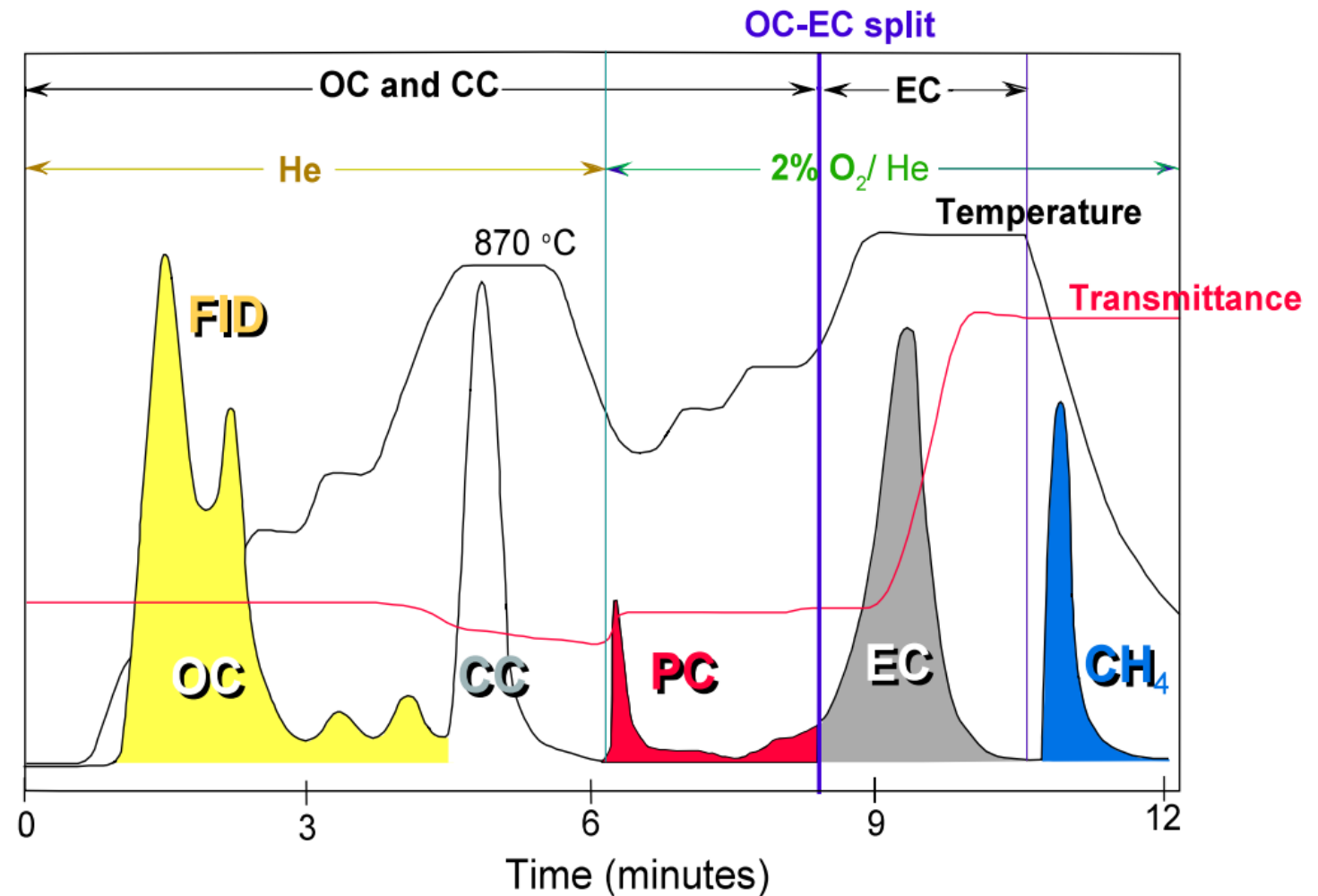
Mode	Step	T in °C, duration in s
He	He 1	200, 120
	He 2	300, 150
	He 3	450, 180
	He 4	650, 180
He/O ₂ ^a	He	No heating, 30
	He/O ₂ 1	500, 120
	He/O ₂ 2	550, 120
	He/O ₂ 3	700, 70
	He/O ₂ 4	850, 80

^a A mixture of 2 % O₂ in He shall be used.

Fonte: UNI EN 16909:2017

Come si analizza il carbonio elementare?

Esempio di termogramma



Fonte: NIOSH



Grazie dell'attenzione!