

Salute e sicurezza nella verniciatura

VOLUME DEGLI ATTI



Edizioni CIMAL



Cremona, 28 maggio 2009

Copyright © 2009 – Edizioni CIMAL
Divisione editoriale di Gruppo CIMAL s.r.l., Milano

Tutti i diritti sono riservati a norma di legge e a norma delle convenzioni internazionali.

ISBN 978-88-902124-6-8

Questo volume è stato realizzato per conto di CIMAL (Centro Italiano Medicina Ambiente e Lavoro) a Milano nel maggio 2009.

La riproduzione di tutto o parte del volume è vietata in qualsiasi forma, salvo autorizzazione scritta da parte degli autori e dell'editore.

Salute e sicurezza nella verniciatura

Cremona, 28 maggio 2009

VOLUME DEGLI ATTI

*A cura di
Piero Emanuele Cirila e Irene Martinotti*



Edizioni CIMAL

Questo volume è stato realizzato con il sostegno di



PRESENTAZIONE

Alla base dell'impostazione di interventi appropriati ed efficaci, nell'ambito del sistema della prevenzione, vi è una corretta e completa conoscenza dei rischi corredata da una loro attenta valutazione. L'esperienza della Regione Lombardia ha confermato l'efficacia di una formula integrata che coniuga il monitoraggio approfondito dei fenomeni con politiche di formazione, indirizzo e controllo mirate alle principali criticità.

Il convegno di Cremona rappresenta un'occasione di alto spessore per approfondire i temi della prevenzione e della sicurezza nei luoghi di lavoro applicati ad un settore peculiare, quale quello delle attività di verniciatura.

L'evento scaturisce da una felice esperienza di collaborazione che ha visto protagonisti l'Università degli Studi di Milano con il Dipartimento di Medicina del Lavoro e la Scuola di Specializzazione, l'Azienda Sanitaria Locale della Provincia di Cremona con il Servizio Prevenzione e Sicurezza Ambienti di Lavoro (SPSAL) del Dipartimento di Prevenzione, l'Unità Operativa Ospedaliera di Medicina del Lavoro (UOOML) degli Istituti Ospitalieri di Cremona. Il tutto sotto l'impulso della Regione Lombardia che, attraverso la predisposizione di vademecum e linee di indirizzo, si attende un'ulteriore riduzione dei rischi professionali anche in questo settore di attività.

Il Convegno appare anche un'importante occasione scientifica per affrontare la problematica dell'esposizione ad agenti cancerogeni nei luoghi di lavoro. In particolare durante l'evento verranno illustrati i risultati ottenuti in seguito alle indagini di mappatura e monitoraggio condotte nell'ambito del Progetto Prevenzione dei Tumori Professionali (PPTP) della Regione Lombardia, allo scopo di valutare gli attuali livelli espositivi a sostanze classificate come cancerogene dalla International Agency for Research on Cancer (IARC) e considerate come tali, ai sensi dell'attuale legislazione dell'Unione Europea.

Si ringraziano tutti gli operatori dei Servizi di Prevenzione, degli altri Enti Pubblici e delle Università, nonché le forze sociali che hanno fornito fattiva collaborazione anche in questa occasione. Si ritiene importante proseguire sulla strada intrapresa con l'obiettivo di ottenere un ambiente di lavoro sempre più sano e sicuro.

Regione Lombardia

Gruppo di lavoro Studio PPTP-Verniciatura

Progetto Prevenzione Tumori Professionali – Verniciatura



Università degli studi di Milano – Dipartimento di Medicina del Lavoro e Scuola di Specializzazione in Medicina del Lavoro, Clinica del lavoro «Luigi Devoto»



Fondazione I.R.C.S.S. «Ospedale Maggiore Policlinico, Mangiagalli, Regina Elena» di Milano, Clinica del Lavoro «Luigi Devoto»
V. Foà, P.E. Cirla, S.Fustinoni, I. Martinotti, P.A. Bertazzi



ASL della Provincia di Cremona – Dipartimento di Prevenzione, Servizio di Prevenzione e Sicurezza negli Ambienti di Lavoro
A.M. Firmi, R. Bottazzi, D. Cauzzi, D. Dolara, F. Nolli, M. Valcarenghi



Azienda Ospedaliera «Istituti Ospitalieri» di Cremona, Unità Operativa Ospedaliera di Medicina del Lavoro
A.M. Cirla, E. Antoniazzi, A. Filipponi, L. Galli, D. Pavesi



Regione Lombardia – Sanità
L. Macchi, G. Bertani, G. Saretto

INDICE

Conoscere e valutare i rischi per prevenire

Attività di verniciatura: realtà produttiva e ciclo tecnologico	11
Rischio chimico e cancerogeno nell'attività di verniciatura	43
Attività di verniciatura e cancerogenicità: evidenze epidemiologiche	50
Effetti di ipersensibilità nelle attività di verniciatura	54
Esplosione ed incendio nell'attività di verniciatura	69
Esposizione a polveri: i risultati dello studio PPTP-Verniciatura	79
Esposizione a cromo: i risultati dello studio PPTP-Verniciatura	87
Fenomeno infortunistico: i risultati dello studio PPTP-Verniciatura	97

Monitorare e formare per prevenire

Monitoraggio biologico nell'attività di verniciatura: approcci attuali e prospettive di sviluppo	104
Monitoraggio ambientale: dal luogo di lavoro all'ambiente di vita	115
Indicazioni operative: valutazione del rischio e igiene ambientale	130
Indicazioni operative: sorveglianza sanitaria	137

CONOSCERE E VALUTARE I RISCHI PER PREVENIRE

Attività di verniciatura: realità produttiva e ciclo tecnologico

D. Malavolti*

Associazione Nazionale delle aziende di Verniciatura conto terzi e in proprio (ANVER)

Riassunto. La presente relazione vuole presentare la realtà italiana aggiornata delle vernici e della verniciatura industriale, analizzando i problemi di natura ambientale che caratterizzano le varie fasi.

La produzione generale italiana totale delle vernici a fine 2007 raggiunge la cifra di circa 1.620.000 t (seconda produzione europea dopo la Germania). In totale si emettono oggi circa 800.000 t di solvente di ogni composizione chimica

Nel pretrattamento alla verniciatura vengono utilizzati solo 100 t/anno di prodotti nanotecnologici che contribuirebbero al necessario rinnovamento del sistema produttivo italiano, fornendo nuove opportunità per un miglioramento qualitativo, ambientale, economico. Relativamente ai forni di appassimento e polimerizzazione i problemi ambientali causati derivano dalla presenza di una certa concentrazione di vapori di solventi al loro interno, dalla possibile fuga di vapori nocivi verso l'ambiente di lavoro e dall'inquinamento atmosferico dovuto alle emissioni degli effluenti gassosi.

Le prospettive future per eliminare i problemi ambientali restano: le vernici all'acqua (con ancora un massimo di 10% di cosolvente) con polimerizzazione ultravioletta (niente solventi – niente aria calda – bassi consumi energetici); le vernici in polvere; i prodotti di pretrattamento nano tecnologici.

Parole chiave: vernici; inquinamento; nanotecnologie; polimerizzazione.

Introduzione

Già dieci anni fa pubblicammo su Verniciatura Industriale, una delle riviste informative dell'Anver, Carlo Sala dell'Asl di Oggiono (Lc) e chi parla, una documentazione riguardante la situazione italiana delle vernici e della verniciatura industriale.

Oggi l'abbiamo aggiornata ed è a vostre mani. La sintetizzo analizzando i problemi di natura ambientale che caratterizzano le varie fasi della verniciatura industriale.

* Telefono: 039 629041 Fax: 039 629042208
Indirizzo: Via Torri Bianche, 3P – 20059 Vimercate (MI)
E-mail: info@anver.org

Produzione generale

La totale produzione italiana delle vernici a fine 2007 raggiunge la cifra di circa 1.620.000 t (seconda produzione europea dopo la Germania).

Che il dato sia corretto, lo dobbiamo al fatto che al Parlamento nel 2003 i deputati presentarono una proposta di legge n. 4130 delegando il Governo in materia di promozione dello sviluppo sostenibile a introdurre un'imposta indiretta sui solventi finalizzata a ridurre l'inquinamento ambientale derivante dalle operazioni di verniciatura industriale. Nell'occasione era riportata la cifra di 1.500.000 t di vernici e 1.500.000 t di diluenti – allegato I.

Di queste il 40-45% è prodotto come vernici industriali (720.000 t), la cui segmentazione è riportata nella tabella 1.

Vernici industriali	Quantità (tonnellate/anno)
Tempere	100.000
Edilizia e "do it yourself"	800.000
Industria	720.000
Totale annuale	1.620.000

Tabella 1 Utilizzo di vernici in Italia (2007)

Se togliamo alle 720.000 le circa 110.000 t di vernici in polvere e le 100.000 t di fondi e smalti all'acqua, restano ancora 500.000 t di vernici al solvente, il cui contenuto liquido è di 300.000 t.

In genere è comune considerare che un litro di vernice da applicare necessita di un litro di diluente, tra diluizione, pulizia degli attrezzi ed altro e pertanto si necessita di 800.000 t/anno per inquinare l'ambiente esterno nel nostro settore industriale: una cifra non bassa.

Pretrattamento alla verniciatura

In Europa si utilizzano ancora 300.000 t/anno di solventi clorurati in lenta discesa, di cui 50.000 t in Italia, nel lavaggio industriale dopo che il tricloroetano è stato sostituito per la sua attività notevolmente inquinante in eccesso e dopo che alla trielina è stata riconosciuta la sua attività cancerogena.

Nel pretrattamento metallico prima della verniciatura sono utilizzati circa 80.000 t/anno di prodotti acquosi, di cui:

- 15.000 t di fosfati di zinco;

- 40.000 t di fosfosgrassaggio;
- 25.000 t tra cromatazione, detergenti alcalini e acidi, fosfocromatazioni;
- 100 t di prodotti nanotecnologici che l'Anver, con i suoi associati, sta introducendo nel mercato in sostituzione dei processi tradizionali prima citati che creano notevoli quantità di fanghi e fanghiglie che devono essere poi smaltiti.

La cifra di 100 t/anno è ancora modestissima, ma mi permette di fare qualche considerazione sulle nanotecnologie di pretrattamento e di verniciatura.

Nanotecnologia del pretrattamento

“Per la prima volta in Italia nel 2001 con il convegno Nanotecnologie 2001 si è affrontato il tema delle nanotecnologie già dall'Anver introdotte industrialmente – nel settore dei trattamenti delle superfici e in particolare nel campo della verniciatura dei metalli...” come riportato sul fascicolo di novembre 2001 della rivista Verniciatura Industriale.

Il gotha della chimica italiana

- Renato Ugo per l'Università Statale di Milano
- Adriano De Maio, rettore del Politecnico di Milano
- Pio Forzatti, per lo stesso ateneo
- Angelo Saporiti per la chimica italiana e per l'Anver

ha presentato ad un centinaio di imprenditori la situazione delle nanotecnologie in genere. In particolare nel nostro settore della verniciatura il compito di presentare questa nuova importante tecnologia a basso impatto ambientale fu dai relatori affidato a chi scrive.

Nel settore della verniciatura l'utilizzo delle nanotecnologie è stato affrontato in due modi completamente differenti:

- Il primo, utilizzando tecniche di “top down”, cioè inserimenti di pigmenti nanotecnologici funzionali in prodotti normalmente fabbricati oggi: ad esempio inserimento dell'argento nanometrico nelle vernici antibatteriche; del biossido di titanio rutilo nanometrico nelle vernici trasparenti come pigmenti di miglioramento delle caratteristiche di durezza, resistenza al graffio del film; del biossido di titanio anatase nanometrico che assorbendo la luce omogenizza quasi immediatamente la pellicola del film permettendo un lavaggio omogeneo del manufatto su cui è applicata; delle nanosfere di resina uretanica per le vernici autoriparanti, nel senso che, quando il film venisse danneggiato meccanicamente, le nanosfere verrebbero alla luce in superficie e spezzate dal difetto meccanico dilatarebbero e reagendo fornirebbero la autoriparazione e di molto altro ancora.

- Il secondo, utilizzando tecniche di “bottom up”, in cui i materiali strutturati sono assemblati da nanoparticelle, così applicando film di spessore nanometrico, da 50-60 a 100 nanometri, che ad oggi sono utilizzati nel pretrattamento metallico, cercando di sostituire i tradizionali processi inquinanti nello sgrassaggio e molto inquinanti per la formazione di fanghi e fanghiglie cariche di contaminanti fosfatici, oleosi e di altri rifiuti chimici.

Concludendo questo argomento possiamo dire che il problema della diffusione delle nanotecnologie nel mondo della verniciatura è legato non tanto al progetto “NANOTECNOLOGIE” del pretrattamento, la cui tecnologia è a quasi zero impatto ambientale (si applica un film organico o un prodotto chimico di derivazione silanica all’acqua), quanto ai problemi sanitari che le polveri nanometriche potrebbero creare, una volta inalati dall’operatore, che ancora non sono conosciuti (attualmente l’utilizzo in formulazione è preparato automaticamente, senza presenza dell’operatore).

Le nanotecnologie di pretrattamento quindi contribuiscono al necessario rinnovamento del sistema produttivo italiano, fornendo nuove opportunità per migliorare qualitativamente, ambientalmente, economicamente i settori tradizionali meno dinamici della fosfatazione (40% meno di costo operativo, nessuna formazione di morchie e fanghiglie fosfatiche da smaltire, lavoro a temperatura ambiente, nessuno scarico inquinante), della cromatazione e fosfocromatazione di metalli non ferrosi (idem come sopra e senza più cromo esavalente) nessun trattamento degli sgrassanti nanotecnologici rispetto a quelli alcalini o acidi attualmente usati che si emulsionano con i contaminanti rimossi, mentre i primi separano immediatamente oli, unti, sporco e altri contaminanti di superficie, mantenendo l’acqua sempre pulita.

Vernici industriali

La tabella 2 ci dà le cifre della produzione di vernici industriali. Dalla sua lettura è possibile verificare che:

- delle circa 200.000 t di vernici per legno il 20% è oggi all’acqua e pertanto teniamo conto che nel settore del legno per il consumo di 160.000 t al 30% circa di secco si utilizzano 160.000 t di diluente, cui si aggiungono 110 t di solvente in barattolo per un totale di 270.000 t
- con le polveri nessun solvente
- per le restanti 300.000 t di vernici industriali al solvente si emettono oltre 500.000 t di solvente comprendenti, oltre ai diluenti per l’applicazione, il lavaggio degli attrezzi e così via, anche quelli esistenti nei contenitori delle vernici
- in totale si emettono oggi circa 800.000 t di solvente di ogni composizione chimica, idrocarburi aromatici, esteri, chetoni, alcoli di basso e alto peso molecolare e altro.

Credo che interessi maggiormente l'evoluzione dei prodotti attuali: la tendenza ovvia è quella di migliorare il residuo secco. Purtroppo le apparecchiature attuali elettrostatiche non sono in grado attualmente di applicare smalti con secco sopra il 60% per la troppa viscosità. Solo nel settore dell'anticorrosione è possibile applicare fondi smalti con l'85% di secco con pompe airless, perché in questo caso conta la resistenza protettiva e non l'aspetto superficiale.

Con le pompe per spruzzatura bicomponenti si possono applicare anche prodotti vernicianti al 100%, sempre senza tener conto dell'aspetto superficiale

Nel settore delle vernici per legno le strade sono facilmente intuibili:

- sui pannelli l'utilizzo di applicazione a rullo di vernici UV senza solventi oppure
- di vernici bicomponenti all'acqua
- sui serramenti solo vernici all'acqua
- così come sulle sedie e sugli accessori

Nel settore della verniciatura delle materie plastiche, dove attualmente sono utilizzati praticamente solo prodotti al solvente, l'evoluzione porta solo verso le vernici all'acqua o, per accelerare i tempi di essiccazione a forno, verso le vernici UV, ma sempre all'acqua

Nel settore dei metalli l'evoluzione della verniciatura è indirizzata in due segmentazioni:

- verso le vernici all'acqua bicomponenti di qualità ormai superiore a quelle tradizionali al solvente, ferme agli anni 80-90, mentre sono sempre più aggiornate solo quelle all'acqua
- verso la eliminazione dei problemi sanitari creati dalla cromatura galvanica, operazione chimica ritenuta internazionalmente cancerogena. Le nuove tecniche di deposito metallico fisico, di varia natura, in ambiente di plasma e sottovuoto, quali il PVD e CVD, il magnetron sputtering e i depositi metallorganici sono ormai industrializzate e le finiture cromate, dove il bell'aspetto e la resistenza chimico-fisica è necessaria possono perfettamente sostituire quelle chimiche (galvaniche), le cui soluzioni di anidride cromica devono essere eliminate.

Le finiture metallorganiche consistono di una primerizzazione sui supporti metallici (ma anche plastici) con vernici UV all'acqua su cui vengono depositati fisicamente i metalli voluti, come acciaio inossidabile, titanio, vanadio, lo stesso cromo, l'argento, l'oro e così via.

Ma le ricerche sono ora tutte indirizzate verso l'uso di vernici funzionali quali quelle antibatteriche, autoriparanti, trasparenti ma superresistenti agli agenti atmosferici e alla luce, fotoreattive, del tipo fotovoltaico e così via.

Qui sono in gioco i pigmenti nanotecnologici, utilizzando tecniche di "top down", in altri casi (per esempio nelle autoriparanti, quando graffiature, rotture, criccate del film e così via devono essere autoriparate) sono utilizzate resine nanometriche

reattive incapsulate in nanosfere che filmano dopo che la graffiatura ha messo in reazione il prodotto chimico uretanico contenuto nelle citate nanosfere.

Qui sorge subito il problema sanitario dell'assorbimento dei citati prodotti nanotecnologici durante la produzione formulativa.

Tipo di vernice industriale		Quantità (tonnellate/anno)
Vernici liquide per legno		197.000
Vernici per acciaio e non ferrosi	Polveri	110.000
	Coil e can coating	45.500
	General industry	104.500
	Plastica	9.500
Auto		65.000
Ritocco		32.500
Verniciatura in genere	Vernici per anticorrosione	32.500
	Marina	26.000
	Fili	26.000
	Segnaletica	26.000
	Pelli	13.000
	Varie	32.500

Tabella 2 Segmentazione di vernici industriali (2007)

Forno di appassimento e di polimerizzazione

Un primo forno, installato in un impianto di verniciatura successivamente alla zona di applicazione, è necessario per far evaporare il solvente della pellicola (l'appassimento può però procedere anche all'aria ambiente). Un secondo è necessario per completare l'asciugatura prima e la polimerizzazione poi; entrambi sono parte fondamentale nella formazione del film di finitura ai fini dell'aspetto finale del manufatto verniciato e delle sue caratteristiche di resistenza. La conduzione dei forni crea qualche difficoltà che nei migliori progetti è ovviamente eliminata:

- in presenza di una certa concentrazione di vapori di solvente al loro interno: si possono originare incendi e scoppi;
- la possibile fuga di vapori nocivi verso l'ambiente di lavoro può creare danni alla salute delle persone che in esso lavorano.

Due sono i tipi di forno: di natura statica, in cui il pezzo verniciato viene rinchiuso, scaldato a temperatura di cottura per un periodo determinato e infine rimosso; di tipo continuo, dove il pezzo, attraversando l'interno in senso longitudinale sul convogliatore oppure trasversale, permette l'indurimento del film sopra depositato.

La ventilazione d'esercizio dello stesso è funzione di parecchi parametri quali la quantità e la natura del solvente che sta evaporando, a loro volta funzione delle tecniche applicative (per esempio nell'immersione il solvente è contenuto in concentrazione formulativa di circa il 40%, mentre nell'applicazione a spruzzo anche oltre il 70%) e dei prodotti di degradazione volatilizzati nella fase conclusiva di polimerizzazione finale. Bisogna considerare, ai fini dell'inquinamento atmosferico, dovuto alle emissioni degli effluvi gassosi (aria-solvente, nel forno di appassimento, e aria-solvente-monomeri-sotto prodotti-odori, in quello di cottura), anche le perdite per evaporazione dei solventi tra la fase applicativa, il periodo di appassimento e l'intervallo di tempo trascorso dal pezzo nel raggiungere il forno vero e proprio.

In questo caso ha importanza il processo applicativo, ma soprattutto la velocità e la temperatura dell'aria nell'ambiente, la distanza del manufatto dal forno, la cadenza del trasportatore, lo spessore della pellicola e il relativo appassimento.

Tenuto conto di tutti questi parametri, la ventilazione interna di un forno, richiesta per diluire i vapori di un solvente, può essere calcolata con la formula illustrata in figura 1, derivata dal numero di Avogadro, a 1 bar e a circa 20 °C di temperatura.

$$m^3/h = \frac{330 d (qs/min) 100}{(p.mol. \times LEL \times B)} \frac{(T+240) \text{ } ^\circ C}{260}$$

dove:
d) = peso specifico del solvente
qs = quantità di solvente entrata nel forno
T = temperatura in °C
C = fattore di sicurezza (per forni statici = 10, per forni continui = 4) per rimanere almeno ad ¼ del LEL
B = fattore di diminuzione del LEL in alta temperatura (fino a 120 °C non viene considerato, da 120 °C a 260°C = 0,7)
LEL = limite inferiore di esplosione del solvente che richiede più diluizione d'aria.

Figura 1 Formula per il calcolo della ventilazione interna di un forno occorrente per la diluizione dei vapori di un solvente

A questa quantità di aria deve poi essere sommata quella necessaria per prevenire la fuoriuscita di solvente dalla entrata del forno, e dei sotto-prodotti degradativi e dalla sua uscita: essa si aggira sugli 1,5-3 m³/min ogni m² di apertura delle bocche moltiplicato per il fattore di correzione della temperatura. Giova sottolineare che in molti forni continui, che polimerizzano film applicati su pezzi di notevole ingombro, gli accessi e gli sbocchi sarebbero così grandi da necessitare enormi quantità di aria fresca in circolo e da rendere proibitivo il costo per mantenere il forno alla temperatura di esercizio. Per evitare ciò si utilizzano i cosiddetti "vestiboli ventilati" oppure i "veli d'aria" più vantaggiosi perché, utilizzando aria del forno, riscaldano il pezzo e l'aria circostante il forno stesso.

Allegato I – Situazione italiana delle vernici e della verniciatura industriale

L'Anver e i suoi obiettivi

L'Anver è un'associazione di natura tecnico-imprenditoriale, non confindustriale, che ha lo scopo di informare, comunicare e assistere gli industriali, gli artigiani e i tecnici in genere affinché, queste operazioni di verniciatura siano, oltre che qualitative nei risultati ovviamente, a basso impatto ambientale, si sviluppino con sicurezza e in un ambiente di lavoro il più accettabile possibile dal punto di vista sanitario e igienico.

I quattro principali obiettivi dell'associazione sono quelli di creare cultura industriale nel mondo della verniciatura, grazie alla fase di:

- Informazione, illustrando la realtà produttiva italiana ed estera ma con tecnologia italiana, con l'organizzazione di fiere, convegni, congressi, meeting, workshop pratici e altro.
- Formazione, con la nostra scuola Carlo Banfo, che diploma ispettori di qualità di verniciatura e tecnici specialistici; con l'organizzazione, presso il Politecnico di Milano, di un corso di laurea in ingegneria dei trattamenti delle superfici; con l'edizione di un'enciclopedia dedicata alla verniciatura con la caratterizzazione di resine, vernici, apparecchiature e impianti applicativi, attualmente in 7 volumi, che prossimamente vedrà l'ottavo.
- Ricerca di nuovi prodotti e di tecnologie innovative da industrializzare (attualmente sono allo studio, dopo gli sviluppi industriali di nanotecnologie nel pretrattamento alla verniciatura e di tecniche in PVD per la sostituzione della cromatura galvanica cancerogena, sia depositi nanometrici di impregnanti per legno, sia verniciatura a polveri UV applicata su pezzi tridimensionali – che non esistono nel mercato mondiale e altro ancora).
- Finanziamenti a fondo perduto o detassazione fiscali degli investimenti impiantistici a basso impatto ambientale che le micro, piccole e medie aziende

fanno per migliorare produzione e formazione di emissioni inquinanti nell'ambiente interno ed esterno (ad esempio la legge 179/2002).

Produzione italiana di vernici

Le cifre riportate in tabella 1 ci permettono di quantificare le sostanze nocive indesiderate in gioco, giustificando gli scopi statutari della nostra associazione:

- 1.620.000= tonnellate di vernicianti fabbricati e utilizzati in un anno, di cui 720.000 di prodotti industriali.
- 800.000= tonnellate di solventi utilizzati per diluire la produzione citata per l'applicazione (300.000 nel barattolo, 500.000 come diluenti, composizioni per lavaggio attrezzi e apparecchiature, svernicianti e così via).
- 300.000= tonnellate di morchie di verniciatura, una cifra non indifferente, quasi mai presa seriamente in considerazione.
- la presenza di metalli pesanti nelle formulazioni (Pb, Cr e altro) e di sostanze tossiche nel pretrattamento - Ni ad esempio, e nelle vernici in polvere (TGIC nei poliesteri) - e nocive per l'ambiente esterno (clorurati e altro) si è ridotta moltissimo, per fortuna.

Non solo: anche l'operazione applicativa di trasformazione di una massa liquida, pastosa o in polvere in un film continuo crea problemi di sicurezza (incendio, scoppio, rumore, incidenti sul lavoro), d'igiene, sanitari (patologie da prodotti vernicianti) e d'inquinamento ambientale interno ed esterno - di acqua, aria, suolo e così via.

Se volessimo seguire idealmente il ciclo tecnologico di un impianto di verniciatura per esaminare tutti i punti che sono sorgente di emanazioni solide, liquide e gassose in misura e qualità tali da provocare inquinamenti, potremmo rivolgere il nostro esame ad un impianto classico e completo di verniciatura in linea (ma ovviamente l'analogia operativa vale anche per piccoli impianti statici e condotti manualmente). L'impianto è costituito da:

- una zona di pre-trattamento;
- una zona di verniciatura per immersione fisica ed elettroforetica oppure una zona di verniciatura a spruzzo per mano a finire;
- una zona di cottura a forno, qui trascurata ma necessaria nelle operazioni industriali.

Problemi di inquinamento

Zona di pre-trattamento

Nella zona di pre-trattamento abbiamo delle emanazioni liquide, solide e gassose.

Le emanazioni liquide continue e periodiche notoriamente sono di natura alcalina o acida. La loro neutralizzazione dà luogo ad una produzione di rifiuti solidi (fanghi).

Un cenno particolare va poi fatto al trattamento delle morchie oleose prodotte nelle fasi sgrassanti alcaline.

Una produzione di rifiuti solidi si ha inoltre nella fase di separazione dei fanghi acidi fosfatici (o delle sedimentazioni di eventuale stadio di decapaggio).

Per quanto riguarda le emanazioni gassose la zona di pretrattamento, com'è noto, emette nell'atmosfera fumane di cui occorrerebbe stabilire la condizione di nocività o comunque di tollerabilità in riferimento alle norme vigenti o prevedibili per l'immediato futuro.

In ogni caso risulta che le condensazioni di particolari fumane (specie quelle acide) possono già provocare inconvenienti di corrosione in prossimità del punto di emissione e sul tetto circostante.

Zona di elettroforesi

Nella zona di verniciatura per elettroforesi dobbiamo elencare emanazioni liquide dovute a:

- eventuali evacuazioni di bagni esausti deteriorati
- lavaggi periodici dell'impianto
- scarichi continui della fase di lavaggio dei pezzi (sia o no l'impianto dotato di dispositivo di ultrafiltrazione o flocculazione)
- scarichi continui o discontinui dal circuito di elettrodialisi
- scarichi periodici di vasche e serbatoi di lavaggio e trasferimento.

A tale riguardo occorre auspicare una serena e sincera disamina dei vantaggi e dei limiti dell'applicazione dell'ultrafiltrazione per la risoluzione del problema ecologico con riferimento all'esistenza o meno di un impianto di trattamento degli scarichi liquidi.

Per quanto riguarda la produzione e l'eliminazione di residui solidi o semisolidi (pigmenti flottati e concentrati di vernice elettroforetica) è noto che tali punti costituiscono un problema da tenere in considerazione assieme a quello della destinazione dei rifiuti solidi da altre parti dell'impianto.

Le emanazioni gassose della zona in esame sono sostanzialmente prodotte dalle estrazioni del forno di polimerizzazione della vernice elettroforetica, il cui caratteristico e spesso sgradevole odore denuncia a considerevole distanza l'esistenza di tale processo di verniciatura, oggi obbligatoriamente eliminato dal trattamento termico di post-combustione.

Zona di finitura

Procedendo oltre nel nostro ciclo tecnologico lungo l'impianto di verniciatura in esame, dovremo prendere in considerazione le emanazioni liquide provenienti dalla zona di trattamento manuale e dalle evacuazioni periodiche delle fosse di decantazione delle cabine di verniciatura a velo d'acqua.

I rifiuti allo stato semisolido estratti da dette vasche, che inglobano vernici non polimerizzate con buone percentuali di solventi, costituiscono certo, più che altri precedentemente esaminati, un problema dal punto di vista della eliminazione.

Le emanazioni allo stato gassoso sono costituite dalle estrazioni dai forni di polimerizzazione delle vernici di fondo e a finire, dalle estrazioni delle rispettive zone di appassimento, nonché degli ingenti volumi di estrazioni dalle cabine di verniciatura.

Conclusa questa rassegna di massima delle sorgenti di inquinamento in un impianto di verniciatura occorre a questo punto dare delle indicazioni il più possibile valide di soluzione dei problemi ecologici connessi a tali tipi di installazione.

Riassumiamo inoltre nella tabella 3, le zone di possibile formazione d'inquinamento aereo, idrico e del suolo, e dell'ambiente, dovuto ad ogni singola tecnica applicativa e tecnologica di trattamento superficiale.

Al termine del ciclo tecnologico è facile puntualizzare l'inquinamento imputabile ai processi di rivestimento organico che sono memorizzati in tabella 3.

Inquinamento atmosferico		Idrico	Ambiente lavoro
<i>Pretrattamento</i>			
Sgrassaggio	solventi	sostanze alcaline	fumi
		grasse	
		acide	
		detergenti	
		metalsilicati	
Fosfatazione	fumane acide	acidi	---
		fosfati	
		nitrati	
		zinco	
		magnese	
		ferro	
		cromo	
fanghi			
Trattamento nanotecnologico	nessuno	nessuno	---
<i>Verniciatura</i>			
Applicazione	solventi fumi polveri	resine	fumi solventi
		solventi	
		pigmenti	
		melme	
Appassimento ed essiccazione	solventi sostanze odorose reattive	---	sostanze odorose

Tabella 3 Fasi della verniciatura che creano inquinamento ambientale

Realtà produttiva

E' evidente che la soluzione di ciascun problema non è sempre unica e ottimale quando si considerano i fattori sotto elencati:

- dimensioni e produttività dell'impianto;
- dislocazione dell'impianto (o di più impianti con diverse dimensioni e produttività o per diversi processi nello stabilimento);
- tipo e valore del prodotto trattato;
- ciclo di trattamento adottato;
- materiali, sostanze chimiche e tipi di vernici impiegate nel processo;
- entità delle emanazioni fluide e solide dall'impianto;
- località o regione in cui l'impianto è installato;
- normativa o legislazione in materia ecologica in vigore per quella particolare regione;
- prospettive future di completamento o irrigidimento di dette norme o leggi.

Effluenti liquidi

In funzione di detti fattori per gli effluenti liquidi dell'impianto possono prospettarsi, ad esempio, soluzioni di tal genere:

- trattamento locale (nelle immediate vicinanze dell'impianto);
- trattamento centralizzato in unico impianto generale con scarico totale delle acque depurate nei collettori della regione geografica;
- trattamento centralizzato, con recupero parziale o pressoché, totale, delle acque depurate reimmettendole nel ciclo degli utilizzi.

Rifiuti solidi

Per i rifiuti di natura solida o semisolida possono prospettarsi soluzioni quali:

- l'eliminazione per interrimento;
- l'eliminazione per combustione;
- la riutilizzazione nel campo industriale di provenienza dei prodotti di origine o di prodotti paralleli (vernici, pigmenti, solventi, materie plastiche e così via).

Emissioni gassose

Per quanto riguarda le emanazioni gassose possono prospettarsi soluzioni quali:

- condensazione delle fumane (con o senza recupero di sostanze presenti nei condensati);
- lavaggio delle fumane (con o senza recupero delle sostanze di cui sopra);
- assorbimento chimico-fisico;
- dissociazione dei composti organici complessi per combustione semplice;
- dissociazione dei composti organici complessi per combustione attivata cataliticamente.

Alla luce di tutte le considerazioni svolte e di quante altre per difetto di conoscenza o amor di brevità omesse, dovremmo in seguito tracciare gli orientamenti in materia di provvedimenti ecologici da intraprendere, con il doveroso rispetto di alcuni imperativi quali:

- l'economicità delle applicazioni nel contesto della produzione;
- il rispetto della normativa in materia già formulata o in corso di formulazione oppure, in assenza di specifica normativa, opportune considerazioni dettate da impulsi della conoscenza per la salvaguardia dell'ambiente e del mondo in cui viviamo.

Prodotti chimici di pretrattamento alla verniciatura

Sono di due tipi facilmente catalogabili:

- composizioni a base di solvente, soprattutto clorurati;
- composizioni a base acquosa (liquidi direttamente o solidi dissolubili in acqua), contenenti tensioattivi e metalli pesanti (Ni, Mn, Cr, Pb e così via). In questo settore industriale l'evoluzione qualitativo-ambientale è iniziata in quest'ultima decade, sia con l'eliminazione decisa dei solventi nel lavaggio preverniciatura sia con la sostituzione dei metalli pesanti e degli ossidanti tossico-nocivi, grazie all'industrializzazione delle nanotecnologie a partire dal 2006.

Dove vanno i pretrattamenti alla verniciatura

Considerazioni

Gli anni '80 sono stati caratterizzati da importanti e, per certi versi, rivoluzionarie innovazioni chimiche e tecnologiche del settore pretrattamento tese a innalzare notevolmente l'aspetto qualitativo e prestazionale dei manufatti.

La prima metà degli anni '90 è stata invece caratterizzata dai tentativi di ridurre l'impatto ambientale dei prodotti messi a punto nel decennio precedente.

Ecco infatti sorgere sgrassanti e fosfosgrassanti liquidi, fosfatanti senza nitrito, prodotti "nichel-free", passivanti ecologici e cicli di conversione dell'alluminio esenti da cromo.

Molte sono oggi realtà consolidate, altre lo stanno diventando.

Il cromo, ad esempio, negli anni '80 era presente ancora sul 40-50% delle linee di trattamento dell'acciaio, oggi esso compare in meno del 5% dei casi.

Ma anche nell'alluminio, tradizionalmente legato al cromo per ragioni chimiche, tecniche e storiche, si è scesi da quasi il 100% di trattamenti al cromo degli anni '80, a un 50 -:- 60% attuale, mentre i trattamenti non cromatici guadagnano terreno ovunque e in alcuni settori hanno ormai consolidato la leadership come ad esempio:

- radiatori pressofusi
- porte, pareti, infissi per ambienti interni

- manufatti e complementi d'arredo.

Vi sono poi settori nei quali i trattamenti non cromatici sono ormai prossimi all'introduzione: è il caso degli infissi dove, non appena Qualicoat li avrà accettati (omologati lo sono già stati), si prevede una anche se non rapida espansione.

Altri settori, quale ad esempio quello delle ruote in lega, legato a prestazioni e capitolati spesso draconiani, procedono con maggiore naturale cautela. La riduzione di domanda di ruote "diamantate", in atto, aiuterà peraltro a passare gradualmente a trattamenti non cromatici.

Sempre restando nell'alluminio, un discorso a parte va fatto per l'automobile che, per ragioni di riduzione peso, sta riscoprendo questo metallo già impiegato in passato. Questo settore però richiede l'uso di tecnologie forti e consolidate le cui prestazioni siano storicamente provate. La nostra maggiore casa automobilistica, la Fiat, ha impostato nei suoi laboratori di Torino un poderoso, serio e approfondito studio in vista dell'impiego massiccio di alluminio su alcune vetture. Lo studio, a tutto campo, tiene ben presenti sia gli aspetti tecnici che quelli ecologici ed è basato su prove rigorose e su valutazioni di autentici esperti in corrosione. Abbiamo voluto porre l'esempio della Fiat perché, in questo caso, ha affrontato il problema in modo serio e sereno: ciò servirà da sprone a fornitori incentivati allo studio di prodotti sempre più ecologici.

Conclusione

Per concludere possiamo ragionevolmente dire che la fine degli anni 2010 dovrebbe coincidere con l'eliminazione di sistemi a elevato inquinamento delle acque di scarico. Anche laddove infatti i trattamenti cromatici si rivelassero insostituibili (cosa peraltro improbabile), l'impiego di tecnologie senza risciacqui, di "conversion primer" oppure di riciclo acque a scarico zero ma soprattutto dei processi nanotecnologici porteranno praticamente ad annullare le forme più macroscopiche di inquinamento idrico e di rischio ambientale connesso: un altro passo avanti della nostra civiltà e cultura tecnologica che deve essere sempre più attenta all'ambiente, ma non può trascurare qualità e prestazioni dei beni oggi prodotti.

Prodotti vernicianti

Come riportato inizialmente la produzione annuale di 1.620.000 tonnellate per anno può essere suddivisa come riportato in tabella 2.

Di queste:

- 110.000 t sono di natura in polvere
- 100.000 t sono formulate con solvente acquoso e una presenza di circa il 10% di solvente organico (glicoli butilenici o propilenici e alcoli in genere)
- le restanti tonnellate sono formulate in veicolo reso liquido grazie ai solventi in proporzione superiore al 50% (solo 10 t circa sono di tipo "ad alto solido") (60% di secco circa).

Attualmente quindi il 40% del totale può essere considerato a minor impatto ambientale.

Caratterizzazione e composizione delle vernici

Prodotti vernicianti per essiccazione a forno

Si tratta delle più tipiche finiture industriali, anche se va tenuto presente che con la suddivisione in capitoli da noi adottata, che non segue la classica distinzione in prodotti "trade sales" e "industrial", formule di finiture industriali sono elencate tra quelle diluibili in acqua, fra le essiccanti ad aria, fra quelle nitrocellulosiche, quelle bicomponenti e altre via via trattate nei diversi capitoli.

Il settore trainante per quel che concerne le finiture industriali, è quello automobilistico, perché molte delle soluzioni tecniche adottate nell'ultimo trentennio si sono poi estese da questo ad altri settori industriali, anche se oggi altri campi specifici quali il rivestimento delle lamiere in continuo (coil coating), la litolatta e gli elettrodomestici gli si sono affiancati. Sotto vari aspetti, infatti, le condizioni di esercizio a cui sono sottoposte le finiture per autoveicoli e il buon aspetto che, malgrado esse, debbono conservare per un periodo piuttosto lungo, sono di gran lunga superiori a ciò che si chiede in altre applicazioni: resistenza alle intemperie, escursioni dal freddo polare al calore tropicale, resistenza allo spruzzo salino (per via del sale sparso sulle strade e per soste sui litorali marini), resistenza all'acqua, resistenza all'atmosfera industriale delle città, resistenza ai solventi, resistenza alla graniglia stradale, resistenza al catrame e così via. Va ricordato anche che per l'industria automobilistica sono nati 35 anni fa i prodotti all'acqua dapprima per fondi, seguiti poi dall'elettroforesi e seguiti poi dai prodotti, sempre all'acqua, per finiture.

Con una minor varietà di esigenze, ma con alcune prescrizioni di capitolato a volte più difficili, all'industria automobilistica seguono poi l'industria del rivestimento in continuo di nastri metallici, l'industria della litolatta e quella degli elettrodomestici. Nel settore dei prodotti industriali grandissima è la percentuale che compete alle finiture a forno, dalle alte alle medie e oggi addirittura alle basse temperature. In questo campo le finiture che si contendono il primato ponderale sono, al solito, in linea generale, quelle a base alchidica (con induritore costituito da resine amminiche o, se ad aria, con induritore isocianico), e le acriliche con induritori vari soprattutto isocianici.

Sarebbe interessante studiare i dati statistici, disponibili da serie fonti statunitensi, circa i quantitativi e i tipi di resine impiegate nei settori industriali più importanti. Ci limitiamo solo a dire che, nei settori da noi prima indicati come traenti, e cioè l'industria automobilistica, ivi inclusa quella dei camion, autobus e rimorchi, l'industria delle lamiere verniciate in continuo e in quella degli elettrodomestici, le resine acriliche sono di gran lunga i veicoli predominanti e in testa alla classifica, salvo che nel caso degli elettrodomestici, dove le resine acriliche sono seconde, dopo quelle epossidiche. Invece nei settori ferroviari, marina, mobili metallici, mobili di

legno, legno preverniciato, sono predominanti le resine alchidiche indurite con isocianati.

Globalmente negli Stati Uniti il rapporto è di 1,6 di resina alchidica per 1 di resina acrilica; in Europa la proporzione è ancora maggiore.

Elenchiamo qui di seguito nella sequenza in cui sono riportate due formulazioni dei prodotti a forno:

- formulazione di smalto a bassa temperatura
- formulazione di trasparenti per litolatta (interno)

La formulazione riportata in tabella 4 è un esempio dei progressi realizzati nell'ultimo decennio nel campo delle resine alchidiche siccative ad aria e a bassa temperatura, aventi un contenuto di acidi grassi molto basso e al tempo stesso dotate di eccezionali caratteristiche applicative. Lo smalto, di cui alla formula, può venire essiccato anche per 60 min a 80 °C, quindi serve anche per il ritocco automobilistico grazie alle sue doti di resistenza all'esterno.

Componenti	% in peso
biossido di titanio rutilo	25
bianco fisso	5
bentone 34	0,3
resina alchidica 28% acidi grassi vegetali – 60% in xilolo	30
resina alchidica (idem come sopra)	15
resina melamminica, altissima reattività – 55% secco	14,5
glicolato butile (1)	0,5
trietilammia	0,4
alcole butilico	1
xilolo	8,1
co naftenato 6%	0,1
attivatore di essiccazione (2)	0,1
(1) G.B. Ester (Shilling)	
(2) Activ 8 (Vanderbilt Co. Inc.)	

Tabella 4 Formulazione dello smalto bianco a forno a bassa temperatura (12 min a 90°C)

La formula riportata in tabella 5 riguarda il rivestimento interno dei contenitori alimentari.

Composizione	% in peso
resina fenolica butilata – 45% in alcole butilico	19,4
resina epossidica (1), equivalente epossidico 850-950 circa	26,3
etilglicole acetato	30
toluolo	15
solvente nafta (2) (dist. 187-216 °C)	9,1
agente distendente (3) – soluzione 10% in toluolo	0,2
totale	100
<i>(1) Epikote 1004 (Shell) o similare</i> <i>(2) Solvesso 150 o Shellsol AB</i> <i>(3) Modaflow (Monsanto)</i>	

Tabella 5 Vernice epossi-fenolica a forno "dorée", per interno di imballaggi metallici

Le resine ultime arrivate su un mercato alla ricerca di ridurre la contaminazione da solventi e i consumi energetici, qui da noi come negli Stati Uniti, sono quelle cosiddette ad alto secco. Ancora più recente tra i vari tipi di resine ad alto secco, è un'alchidica basata su polialcoli e poliacidi particolari atti a conferire eccezionali resistenze chimiche e meccaniche di origine statunitense, mentre l'indirizzo europeo ha seguito la base acrilica.

Evoluzione dei prodotti attuali

La fase evolutiva dei prodotti vernicianti, nel senso della eliminazione di pigmenti contenenti metalli pesanti e della riduzione possibile dei solventi e degli additivi tossico-nocivi, si può bene a ragione datare dalla promulgazione in Europa nel 1991 del cosiddetto "protocollo di Ginevra" ratificato dalla nostra legislazione solo nel 1995 con la legge 146 del 12 aprile 1995 (GU del 29 aprile 1995).

L'allegato della citata legge riporta:

..... omissis

- sostituzione delle SOV con altre sostanze, ad esempio l'uso di bagni di sgrassaggio in fase acquosa e di vernici, inchiostri, colle e adesivi contenenti poche SOV o prive di SOV

- tenore del prodotto in SOV
- a) vernice destinata a essere utilizzata nell'industria leggera:
 - vernice in polvere: 0 %
 - vernice all'acqua: 10 %
 - vernice avente un debole tenore in solvente: 15%
- b) vernice a uso domestico:
 - vernice all'acqua: 10%
 - vernice a basso tenore di solvente: 15%.

In questi ultimi anni si è pertanto tentato di seguire questi orientamenti legislativi, inizialmente cercando di aumentare il più possibile il contenuto di solido nella formulazione tradizionale, arenandosi però attorno al 70%, nel migliore dei casi al 75%, date le difficoltà di produzione di resine e polimeri ad alto peso molecolare (per filmare convenientemente) con basse viscosità (per facilità di applicazione).

Si deve ritenere pertanto che il legislatore europeo abbia pensato, nello stabilire il 15% visto precedentemente, all'uso di vernicianti essiccanti con radiazioni IR, UV e a fasci elettronici, anche per i materiali metallici e plastici, analogamente a quanto viene utilizzato nel settore della verniciatura del legno e altri materiali fibrosi (MDF e altro).

Una tipica formulazione per una vernice per legno con essiccazione ultravioletta potrebbe essere quella riportata in tabella 6.

Componenti	Quantità
Epossiacrilato	50
Biossido di titanio, bianco	25,4
Esanediolo diacrilato	10,19
Pentaeritritolo triacrilato	10,19
Additivo	0,13
Fotoiniziatore (clorotioxantone)	0,02
Esacloretano	2
Dimetil amminoetano	2

Tabella 6 Vernice per legno con essiccazione UV

Un'altra vernice UV più elastica potrebbe avere la formulazione riportata in tabella 7.

Componenti	Quantità
Epossiacrilato	50
Esanediolo diacrilato	10
Etilexilacrilato	2,5
Idrossietilacrilato	10
Benzofenone	2,5
Dimetil amminoetano	2,5

Tabella 7 Vernice elastica per legno con essiccazione UV

Con resine poliesteri la probabile formulazione è riportata in tabella 8.

Componenti	Quantità	
	Stucco	Finitura
Poliestere insaturo 65% in stirolo	36	80
Cera paraffina 2% in stirolo	-	4
Talco	35	-
Barite	20	-
Biossido di titanio	7	-
Fotoiniziatore (Irgacure 651)	2	-
Metilacetato di benzoino	-	5
Stirolo	-	11

Tabella 8 Vernice poliesteri trasparente di fondo e finitura con essiccazione UV

Pigmenti

Il tema della pigmentazione delle vernici è affrontato con due orientamenti diversi:

- i pigmenti colorati, tra cui gli extender incolori
- i pigmenti anticorrosivi, che sono in contatto con il supporto metallico.

Tradizionalmente i primi, come i secondi, sono stati formulati come sali di metalli pesanti (cromati e silico-cromati, molibdati, piombati) insolubili o con un prodotto di solubilità, ancorché, piccolo, dell'ordine di 10-7 g/litro. Questi ultimi di natura inorganica, hanno funzionato e funzionano come protettori anticorrosivi di area anodica della cella galvanica di corrosione; i primi, insolubili, come pigmenti di finitura colorata.

Come tutti i composti derivati da metalli pesanti, solubili o no, sono tossici e vengono regolarmente, anche se lentamente, sostituiti con zinco e sali di zinco meno nocivi e pericolosi. La tendenza generale del mercato, anche su pressione degli utilizzatori, è comunque indirizzata verso pigmenti di natura organica, molto costosi ancora.

Applicazione dei PV

Trascurando l'applicazione a pennello e a rullo, che pure incide per il 55% del totale, le 800.000 tonnellate (500.000 di prodotto verniciante + 300.000 di solvente di diluizione) vengono applicate, dopo pretrattamento con varie tecniche di erogazione sui pezzi:

- immersione, elettroforesi e flow coating (100.000 t/anno, vernici a base acquosa)
- spruzzatura, con emanazioni gassose per la formazione del film di pittura
- verniciatura a polveri (110.000 t/anno).

Controllo del processo specifico

Il controllo delle emanazioni gassose nella zona di sgrassaggio in fase di vapore, nella cabina di spruzzatura e nei forni, è fondamentale per la sicurezza dell'ambiente di lavoro, sia dal punto di vista dell'igiene industriale, sia da quello della protezione dall'incendio, dallo scoppio e da altri danni.

Contemporaneamente alla risoluzione di tali problemi, però, si creano difficoltà conseguenti alla emissione di solventi nocivi nell'atmosfera esterna dello stabilimento.

Rimandando al terzo capitolo l'analisi delle problematiche igienistiche, vogliamo analizzare invece quelli che sono gli aspetti del controllo d'inquinamento dell'aria dovuto alle operazioni di pre-trattamento e di verniciatura, che riassumiamo nella tabella 9.

Sgrassaggio in fase di vapore

Una sgrassatrice in fase di vapore di solventi (vengono ancora utilizzati indipendentemente dalla propria tossicità e dall'inquinamento dell'aria) ben progettata, ben localizzata e con buona conduzione non richiede normalmente una ventilazione esaustiva locale qualora esista, nell'ambiente di lavoro, una buona ventilazione generale. In ogni caso, per tranquillità operativa, soprattutto nella fase di rimozione del pezzo dalla vasca, si installano generalmente ventilatori supplementari.

La natura del vapore sgrassante-tricloroetilene e percloroetilene, classificati come solventi di elevata nocività, è tale che la concentrazione scaricata all'esterno è così elevata da costituire un problema d'inquinamento dell'aria (più ancora per il tricloroetano che è ossidato fotochimicamente dalla luce). Nell'aggiornamento delle leggi di protezione ambientale, infatti, le quantità di emissione dei solventi clorurati sono state grandemente limitate.

Le emissioni potenziali di un solvente sgrassante possono essere stimate dalle perdite subite durante l'operazione, cui si sommano quelle dovute alla eliminazione delle morchie, miste a solvente, dal fondo della vasca, alla evaporazione del pelo del liquido nella vasca stessa e ai vapori asportati per la ventilazione forzata del manufatto.

Questi ultimi incidono per circa il 75% del totale di solvente sostituito: risulta pertanto facile il calcolo delle perdite giornaliere od orarie.

Le emissioni di solvente durante la fase di sgrassaggio corrispondono a 2,5 kg/m² di superficie della vasca/ogni ora di lavoro oppure i 3,785 litri/hr/t di metallo sgrassato.

I più pratici metodi di abbattimento dei vapori di solvente sono quelli dell'adsorbimento sulla superficie di un solido e della condensazione. La combustione è da scartare principalmente per le elevatissime temperature necessarie e in secondo luogo per la formazione di gas cloridrico più tossico dell'inquinante iniziale.

L'assorbimento (in un liquido pertanto) non è consigliato poiché, bisognerebbe utilizzare una sostanza di reazione o di solubilizzazione completa del vapore di solvente, sapendo che una sostanza gassosa non è fisicamente ritenuta in un liquido.

Per gli altri metodi di sgrassaggio, per il decapaggio e la fosfatazione rimandiamo alla sintesi di tabella 3.

Cabina di spruzzatura

Le emissioni contaminanti in una cabina di spruzzatura sono dovute all'overspray (l'eccesso di vernice spruzzata non depositata sul pezzo), di composizione chimica continuamente diversa a seconda dei prodotti usati in formulazione della pittura ma,

soprattutto, di quantità decisamente differente a seconda delle tecniche di spruzzatura messe in opera (ad aria, airless, elettrostatica e misto aria) e della configurazione dei pezzi da verniciare (sottosquadri, ampiezza delle superfici, complessità e così via).

Operazione	Contaminante	Nocività Infiammabilità	Quantità emessa	Osservazioni
Fosfatazione	vapori, sali inorganici	elevata non infiammabile	elevata	-
Decapaggio				
Ferro, acciaio e così via con acido cloridrico e solforico	gas di HCl e vapori di H ₂ SO ₄	elevata non infiammabile	moderata, elevata	-
Sgrassaggio				
a) in fase di vapore (vedi il capitolo "sgrassaggio in fase di vapore")				
b) alcalino	vapori alcalini	bassa	moderata, elevata	emissione di sostanze nocive
c) a bagno di solventi	vapori di solvente	bassa-moderata moderata	bassa, elevata	è proporzionale alla temperatura di lavoro o alla agitazione della vasca
d) a solventi clorurati	vapori clorurati	moderata non infiammabile	moderata, elevata	-
Sabbatura e granigliatura				
	particelle metalliche, abrasivo e polveri silicotigene e non	basso elevato	elevata	cycloni, filtri di tessuto e altri
Finitura				
Immersione				
1) immersione	vapori di aromatici, esteri, chetoni e così via	bassa alta infiammabilità	bassa, elevata	tipo di trattamento dell'aria di assorbimento
2) appassimento	idem	idem	bassa, elevata	condensazione
3) essiccazione	sotto-prodotti gassosi di degradazione	infiammabilità	bassa	-
Flow coating	vapori di alifatici aromatici, esteri, chetoni e altro	bassa elevata	moderata, elev ata	assorbimento e condensazione
Spruzzatura (vedi cabina di spruzzatura)				

Tabella 9 Operazioni di finitura con la propria fase inquinante, la sua nocività, infiammabilità, quantità emessa e così via

Portiamo ora un esempio del calcolo quantitativo:

- prodotti vernicianti tradizionali (non metallizzati) di fondo e finitura (50% di secco per il fondo, 40% per lo smalto a finire)
- pistola di spruzzatura ad aria
- pezzo da verniciare: scocca di automobile.

In cabina di spruzzatura, sulla scocca, finisce il:

- 60% del prodotto erogato dalla pistola
- 10% di overspray si ferma sui grigliati del fondo cabina
- 30% cade nella fossa e viene trattato dai sistemi di abbattimento.

La scocca verniciata, sottoposta a continua ventilazione durante il percorso in cabina, si libera di una certa parte di solvente contenuta nel film applicato pari a circa il 10%. La rimanente parte di solvente contenuta nel film umido di vernice viene parzialmente sottratta durante la fase di appassimento. La quantità di solvente sottratta varia in funzione del tempo di permanenza in tunnel di appassimento, della temperatura di esercizio e della velocità dell'aria che investe la scocca.

Un razionale appassimento prevede 5 min a 40-50 °C; in questo caso il solvente sottratto è circa il 50% di quanto ancora contenuto nel film. Il rimanente dei solventi viene infine scaricato dal forno di essiccazione.

La percentuale d'inquinamento gassoso in un impianto di verniciatura a spruzzo, rispetto a quella che si forma nell'immersione, flow coating, litolatta e coil coating, può essere mediamente sintetizzata come mostra la tabella 10.

Metodo	Emissioni di solvente (%)		
	cabina, vasca o rullatrice	forno di appassimento	forno di cottura
Spruzzatura (normale)	50	25	25
Spruzzatura (lamiere piane)	30	35	35
Immersione	10	45	45
Flow coating	10	45	45
Litolatta e coil coating	2-4	48	48

Tabella 10 Percentuale di solvente emesso con le varie tecniche e tecnologie applicative

A puro titolo informativo riportiamo di seguito anche le quantità approssimative di polveri e di solventi emesse nell'atmosfera durante la fabbricazione di prodotti vernicianti:

- 1 kg di polvere per tonnellata di pigmento;

- 15 kg di idrocarburi per tonnellata di prodotti vernicianti;
- 80 kg di idrocarburi per tonnellata di resine alchidiche e vernici oleoresinose;
- 10 kg di solventi per tonnellata di resine acriliche. In questo caso, bisogna sommare gli odori irritanti che costituiscono un grosso problema.

Per avere inoltre un'idea quantizzabile della volatilizzazione dei solventi nella pittura in generale, si è stabilito, come media valevole per fondi, smalti e vernici, che sono necessari circa 500 kg di solvente per tonnellata di lamiera verniciata ed essiccata sia ad aria che a forno.

Forno di appassimento e di polimerizzazione

Un primo forno, installato in un impianto di verniciatura successivamente alla zona di applicazione, è necessario per far evaporare il solvente della pellicola (l'appassimento può però procedere anche all'aria ambiente). Un secondo è necessario per completare l'asciugatura prima e la polimerizzazione poi; entrambi sono parte fondamentale nella formazione del film di finitura ai fini dell'aspetto finale del manufatto verniciato e delle sue caratteristiche di resistenza. La conduzione dei forni crea qualche difficoltà che nei migliori progetti è ovviamente eliminata:

- in presenza di una certa concentrazione di vapori di solvente al loro interno: si possono originare incendi e scoppi
- la possibile fuga di vapori nocivi verso l'ambiente di lavoro può creare danni alla salute delle persone che in esso lavorano.

Due sono i tipi di forno: di natura statica, in cui il pezzo verniciato viene rinchiuso, scaldato a temperatura di cottura per un periodo determinato e infine rimosso; di tipo continuo, dove il pezzo, attraversando l'interno in senso longitudinale sul convogliatore oppure trasversale, permette l'indurimento del film sopra depositato.

La ventilazione d'esercizio dello stesso è funzione di parecchi parametri quali la quantità e la natura del solvente che sta evaporando, a loro volta funzione delle tecniche applicative (per esempio nell'immersione il solvente è contenuto in concentrazione formulativa di circa il 40%, mentre nell'applicazione a spruzzo anche oltre il 70%) e dei prodotti di degradazione volatilizzati nella fase conclusiva di polimerizzazione finale. Bisogna considerare, ai fini dell'inquinamento atmosferico, dovuto alle emissioni degli effluvi gassosi (aria-solvente, nel forno di appassimento, e aria-solvente-monomeri-sotto prodotti-odori, in quello di cottura), anche le perdite per evaporazione dei solventi tra la fase applicativa, il periodo di appassimento e l'intervallo di tempo trascorso dal pezzo nel raggiungere il forno vero e proprio.

In questo caso ha importanza il processo applicativo, ma soprattutto la velocità e la temperatura dell'aria nell'ambiente, la distanza del manufatto dal forno, la cadenza del trasportatore, lo spessore della pellicola e il relativo appassimento.

Tenuto conto di tutti questi parametri, la ventilazione interna di un forno, richiesta per diluire i vapori di un solvente, può essere calcolata con la formula illustrata in figura 1, derivata dal numero di Avogadro, a 1 bar e a circa 20 °C di temperatura.

A questa quantità di aria deve poi essere sommata quella necessaria per prevenire la fuoriuscita di solvente dalla entrata del forno, e dei sotto-prodotti degradativi e dalla sua uscita: essa si aggira sugli 1,5-3 m³/min ogni m² di apertura delle bocche moltiplicato per il fattore di correzione della temperatura. Giova sottolineare che in molti forni continui, che polimerizzano film applicati su pezzi di notevole ingombro, gli accessi e gli sbocchi sarebbero così grandi da necessitare enormi quantità di aria fresca in circolo e da rendere proibitivo il costo per mantenere il forno alla temperatura di esercizio. Per evitare ciò si utilizzano i cosiddetti "vestiboli ventilati" oppure i "veli d'aria" più vantaggiosi perché, utilizzando aria del forno, riscaldano il pezzo e l'aria circostante il forno stesso.

Le emissioni contaminanti dei forni

Si sono fatte prove pratiche per identificare le fumane emanate all'esterno dai forni di verniciatura e per stabilire la natura dei fumi olfattivi, mescolati all'aria di diluizione contaminata.

La Paint Research Association ha usato la tecnica della concentrazione usando come strumento un tubo a U, di acciaio inossidabile, nel quale viene pompato un volume normato di aria atmosferica che fluisce attraverso un assorbente tipo Carbowax 20 M o similare. Il tubo viene collegato al gascromatografo e il materiale assorbito viene liberato con il riscaldamento di una speciale asta elettrica a 200 °C durante 30 s.

Sono così identificati immediatamente solventi residui, aldeidi, monomeri vinilici e così via misurando il tempo di ritenzione. Più difficoltosa la ricerca della formaldeide, dei fenoli, acidi carbossilici, isocianati, plastificanti e caprolattame.

Questo per quanto riguarda l'aspetto qualitativo. Per la quantità totale di solvente evaporato il più semplice calcolo di stima è quello di computare il consumo di vernice in un certo periodo di tempo, le ore di funzionamento del forno nello stesso periodo e la percentuale di solvente contenuta nel prodotto verniciante; mentre la quantità totale dei sotto-prodotti degradativi dopo cottura può essere verificata misurando le perdite in peso della pellicola dopo completo appassimento (anche se questo metodo elementaristico non tiene in alcun conto la differenza dovuta a perdite degradative vere e proprie o piuttosto alla volatilizzazione dei solventi residui o invero alla eventuale evaporazione dell'acqua di condensazione che, nelle pitture a base alchidica e poliestere, è preponderante). Misurando poi l'area sotto i picchi del cromatogramma è possibile quantificare parecchi componenti organici emessi.

A puro titolo orientativo, riportiamo in tabella 11 la percentuale media di perdita in peso, calcolata sul secco, durante la cottura di alcuni tipi di smalti. Si noti come è considerevolmente alta la perdita degradativa di un fondo elettroforetico a base di olio di lino maleinizzato.

Tipi di smalto	Perdita media in peso (%)
Smalto a base di acrilammide in solvente organico	6
Smalto a base di alchidica/ureica in solvente organico	8
Smalto a base di alchidica "oil free"/ melammina in solvente organico	7
Smalto a base di alchidica/melamminica in acqua	7
Smalto a base di emulsione idrossi acrilica/melamminica idrodiluibile	3
Forno elettroforetico a base di olio di lino maleinizzato	20

Tabella 11 Perdita percentuale media di peso, calcolata sul secco, di alcuni smalti durante la cottura a forno

Il problema della ricerca dei prodotti olfattivi è invece più soggettivo e non può essere interpretato se non ricorrendo al famoso "naso" degli specialisti.

Così nel caso di pitture polibutadieniche ed esteri epossidici maleinizzati, le sostanze maleodoranti, tipo "pesce marcio", hanno origine dalla degradazione ossidativa della catena idrocarburica piuttosto che dalla formazione di altri gas specifici creati alle varie temperature di cottura (da 150 a 180 °C circa).

E' dimostrato che la soglia olfattiva aumenta proporzionalmente al livello di saturazione degli acidi grassi usati nei primer epossidici esterificati e quindi è da ritenersi che, rimuovendo le specie di sotto-prodotti ossigenati, l'odore diminuisca verticalmente.

Nel caso della tradizionale mano di fondo (resina alchidica o estere epossidico e melammina) sembra invece che l'odore diventi più intenso al crescere della temperatura (da 130 a 170 °C) per la presenza di varie aldeidi (propilica, pentanale, esaldeide) derivate dai comuni acidi grassi.

Sostituendo infatti il legante con un alchidica "oil-free", la soglia olfattiva diminuisce per la sola presenza di formaldeide, butanolo e solventi residui alto bollenti.

Nella mano a finire si riducono ulteriormente gli odori tranne quando si polimerizzano gli smalti acrilici, che formano diverse sostanze, tra le quali sono da annoverare composti a basso peso molecolare tipo etilene, metanolo, butanolo, acetone, MEK, MIBK, aldeide crotonica, e altri, oltre naturalmente a copolimeri e oligomeri acrilici e metacrilici.

Gli smalti alchidico-melamminici non creano molti problemi olfattivi probabilmente per le basse temperature di polimerizzazione cui sottostanno le pellicole applicate (100-130 °C).

Sono presenti nei fumi piccole quantità di formaldeide, butanolo, aldeidi e occasionalmente anidride ftalica sublimata.

Le vernici epossidi-fenoliche emettono sostanze analoghe a quelle alchidiche, con l'aggiunta del fenolo.

Le vernici idrosolubili a forno invece si degradano meno pur con formazione di metanolo, dimetiletanolammina (o altra ammina utilizzata in formulazione), acetone e acetaldeide.

Le polveri epossidiche e poliesteri emettono bassissime quantità di fumi quali sempre non olfattivi, indipendentemente dalle temperature di polimerizzazione che sono piuttosto alte (170-180 °C), il maggior componente dei quali è vapor d'acqua e, per le epossidiche, metil etil chetone.

Le polveri acriliche, al contrario, si comportano come i rispettivi smalti a solvente, citati precedentemente.

Le polveri poliuretatiche, a diisocianato bloccato con caprolattame, emettono praticamente solo il 4-8% dello stesso prodotto. In conclusione è lecito affermare che le operazioni di verniciatura, dalla prima fase di pre-trattamento all'ultima di polimerizzazione, non presentano emissioni di elevata tossicità, trattandosi solo di solventi e di composti degradativi irritanti ma poco attivi tossicologicamente. Pur avendo questi ultimi un basso valore limite ponderato (VLP), espresso in tabella 12, non presentano proprietà tossicologiche allarmanti per la notevole diluizione dell'aria nei forni di cottura, che ogni impiantista ha cura di progettare.

Sostanza	VLP, mg/m ³
Acetaldeide	45
Acroleina*	0,23
Aldeide propilica	non adottato
Aldeide valerica (pentanale)	176
Benzaldeide	non adottato
Caprolattame	23
Esaldeide	non adottato
Etil acrilato	20
Fenolo	19
Formaldeide	0,37
Metil metacrilato	410
<i>*non riscontrata nella polimerizzazione delle pitture ma piuttosto nella standolizzazione degli oli</i>	

Tabella 12 Valori limite ponderati di alcune sostanze chimiche emesse durante l'indurimento delle vernici

Prospettive future

Sono direttamente proporzionali alla effettiva accettazione legislativa della legge 146, prima citata, e precisamente la tendenza sarà indirizzata verso:

- vernici ad alto solido (15% ancora di solvente)
- vernici all'acqua (con ancora un massimo di 10% di cosolvente)
- vernici in polvere.

Purtroppo il primo orientamento è attualmente solo teorico, in quanto è estremamente difficile formulare resine e quindi vernici, applicabili industrialmente con le tradizionali apparecchiature di spruzzatura (è facile con i rulli, nel coil e can coating), date le altissime viscosità dei prodotti qualitativamente validi con così poco solvente.

Non restano che le altre due alternative: vernici all'acqua e in polvere.

La strada dell'eliminazione dei solventi organici emessi dalle vernici tradizionali al solvente è pure praticabile a mezzo di incenerimento con recupero di calore, tenuto conto dei costi, elevati, di gestione di questi impianti.

Del pretrattamento futuro ne abbiamo già parlato.

Delle tecniche alternative alla spruzzatura si prevedono pochi sviluppi: coil coating, PCM, can coating, sputtering.

Orientamenti in materia di protezione dell'ambiente di lavoro

Per ottemperare agli obblighi legislativi il datore di lavoro deve costruire una documentazione basata essenzialmente sulla esperienza e sulla conoscenza approfondita della sua attività la grande "rivoluzione" attuata dalle direttive europee relative alla sicurezza, infatti, determina un profondo divario tra come veniva concepita la responsabilità dell'imprenditore per la salute e la sicurezza dei lavoratori nella precedente legge (DPR 547/55, tuttora in vigore) e il concetto di "liberalizzazione" del giudizio di valutazione delle condizioni di lavoro, contenuto prima nel D. Lgs. 626/94 e oggi nell'81/2008.

Nel passato, infatti, l'imprenditore doveva applicare le disposizioni, i limiti indicati dalla legislazione; quindi il suo ruolo si limitava a essere di "controllo" che quanto prescritto dai singoli articoli del decreto fosse rispettato.

L'articolo 4 del D. Lgs. 626/94 invece dispone: "Il datore di lavoro è tenuto all'osservanza delle misure generali di tutela previste dall'art. 3 e, in relazione alla natura dell'attività della azienda ovvero dell'attività produttiva, deve valutare, nella scelta delle attrezzature di lavoro e delle sostanze o dei preparati chimici impiegati, nonché, della sistemazione dei luoghi di lavoro, i rischi per la sicurezza e la salute dei lavoratori, ivi compresi quelli riguardanti i gruppi di lavoratori esposti a rischi particolari (...)".

Il percorso di identificazione, valutazione e prevenzione dei rischi è uno strumento nuovo che può creare alcuni problemi applicativi sia per i datori di lavoro che per gli organi di vigilanza e controllo, poiché si trovano a dover verificare le condizioni di

lavoro senza dei riferimenti univoci. E' evidente però che il suo carattere analitico impone la definizione di programmi volti all'autocontrollo in materia di igiene, sicurezza e tutela ambientale, superando l'attuale "cultura della repressione" da parte degli enti preposti, e obbligando l'imprenditore a una maggiore attenzione alle innovazioni tecnologiche (uso di sostanze a bassa tossicità, scelta delle attrezzature più sicure, adozione di misure volte alla riduzione al minimo dei pericoli relativi alla propria attività).

Il settore dei trattamenti superficiali (preparazione, verniciatura, sverniciatura) deve però tenere in considerazione, tra le altre, delle variabili molto importanti che incidono pesantemente sia sulla ricerca dei rischi sia sulla loro valutazione.

In particolare l'esposizione ad aerosol e vapori delle sostanze chimiche utilizzate, cioè dei prodotti vernicianti, di preparazione delle superfici (polveri) o di diluenti che fanno parte del processo lavorativo, inducono a una serie di rischi per la salute di rilevante importanza.

Le sostanze volatili, infatti, si liberano durante le fasi propriamente di verniciatura (quindi in cabina), ma anche durante l'essiccazione e nelle operazioni di preparazione e miscelazione delle vernici.

I vari componenti dei prodotti di questo settore (solventi, diluenti, pigmenti, filmogeni e altro) hanno una tossicità intrinseca classificata in un elenco di sostanze pericolose contenuto all'interno di una serie di direttive europee a partire dalla direttiva base 67/548/CE. Gli operatori sono esposti molto frequentemente a varie sostanze nocive, poiché, spesso durante la giornata lavorativa si utilizzano diversi tipi di prodotti vernicianti.

Schede di sicurezza

Riveste quindi per gli operatori una importanza fondamentale, e fa parte della loro formazione, il saper leggere le etichette di sicurezza e le schede di sicurezza di tutte le sostanze che si utilizzano, poiché, la "patologia da verniciatura" può derivare da inalazione, contatto con la cute, occhi, naso, bocca (per esempio tramite le mani sporche); la scelta dei prodotti da utilizzare è preferibile che venga concordata anche con il medico competente che quindi può controllare a monte i fattori che incidono sulla salute.

La gestione attiva del D.Lgs 81/2008 presuppone la ricerca e il rinnovamento continuo di nuove soluzioni per le attrezzature, per abbattere i limiti di rumore ai sensi del D.Lgs 277/91, per limitare l'overspray delle sostanze volatili e per ridurre al minimo la presenza attiva dell'operatore nelle zone dove vi può essere stretto contatto con le sostanze pericolose, e di scelte appropriate per quanto riguarda i prodotti chimici. E' comunque auspicabile che il reparto di verniciatura abbia un locale apposito (ventilato) per la miscelazione dei prodotti chimici e che gli operatori possano durante l'arco della giornata variare mansione per evitare il continuo contatto con queste sostanze.

L'Anver, in parallelo con la guida alla marcatura CE per la sicurezza delle attrezzature, ha organizzato delle schede e check-list che indirizzano l'imprenditore

alla raccolta del materiale necessario sia all'analisi dei rischi connessi con il reparto di verniciatura, sia a un possibile metodo di valutazione, tenendo conto, comunque, che non esiste un sistema a "priori" proprio per l'impostazione data dal legislatore europeo alle direttive in questione, e che l'"ultima parola" spetta comunque al responsabile, che vaglierà i problemi alla luce della propria esperienza in collaborazione con il medico competente e con il rappresentante della sicurezza.

La documentazione richiesta dalla legge vigente contempla, oltre alla descrizione di tutte le informazioni relative all'azienda, alla produzione, al numero degli addetti e alle loro mansioni, che consentono di fornire una sorta di "carta di identità", l'analisi e la valutazione dei fattori di rischio, rappresentabile nel volume dell'Anver intitolato: "Verniciatura e ambiente, rischi interni, e rischi esterni".

Le variabili da considerare vengono suddivise in tre argomenti principali che, ovviamente, avranno più punti in comune:

- ambiente, considerato in modo estensivo, cioè dal luogo fisico in cui si trova il reparto (caratteristiche dell'immobile), agli impianti elettrici, forza motrice, sollevamento (impianti tecnologici di servizio) fino agli impianti correlati alla sicurezza (impianti antincendio);
- attrezzature, relative al processo produttivo, quindi sia impianti che sostanze di processo usate, il cui ruolo assolutamente imprescindibile è dato dal manuale d'uso e di manutenzione;
- addetti, sia per quanto riguarda l'esposizione alle sostanze pericolose o nocive per la salute, sia per la collocazione fisica nel posto di lavoro, sia per la definizione di un mansionario che tenga in considerazione tutte le condizioni di lavoro difficili.

L'analisi dei rischi avviene tramite un elenco di pericoli tratto, come per la marcatura CE, da una norma a livello europeo (EN 1050), che, a nostro avviso, considera i principali gruppi di pericoli presenti sia in una attività che in una attrezzatura, interfacciati con delle situazioni reali.

Per facilitare l'imprenditore nella ricerca dei pericoli e rispondere alle domande più problematiche (dove?, quando?), è consigliabile suddividere l'azienda in aree omogenee di attività, in ognuna delle quali fare una scelta di fattori di rischio che possono presumibilmente essere rilevati, e applicare una serie di check-list organizzate relativamente alle varie condizioni e situazioni di lavoro e che prendono in considerazione un gran numero di opzioni.

Per quanto riguarda la scelta delle attrezzature e delle sostanze utilizzate è indispensabile fare riferimento al manuale d'uso e di manutenzione del fabbricante: è quindi indispensabile che le nuove attrezzature siano marcate CE e che quelle già in uso nel processo lavorativo vengano adeguate o portate alla massima situazione di sicurezza possibile.

A questo proposito l'Anver ha definito gli argomenti di minima che devono essere contenuti in un manuale d'uso e, comunque, le variabili da considerare perché, un impianto possa essere presumibilmente sicuro.

Le sostanze utilizzate all'interno degli impianti devono invece essere catalogate con schede di sicurezza, in cui vengono evidenziate le frasi R di rischio e le frasi S di prudenza, che saranno prossimamente modificate.

Da queste dipende anche il tipo di cautele che l'addetto a contatto con queste sostanze deve rispettare per una efficace prevenzione, così come il tipo di dispositivi di protezione individuale (DPI), che devono essere adottati all'interno di un reparto di verniciatura.

Rifiuti

Il consumo di vernicianti, continua a lievitare in tutto il mondo, segno evidente della validità di questa tecnologia di finitura e dell'alto valore aggiunto che essa permette alla vendita del manufatto verniciato.

In Italia l'industria delle vernici ha prodotto ultimamente oltre 1,6 milioni di tonnellate tra vernicianti liquidi (con o senza solvente e ad acqua) e in polvere e di questi il 45% sono utilizzati nella verniciatura industriale del ferro, dell'alluminio, di altri materiali non ferrosi, del legno, della plastica, della carta e così via per un totale di circa 600mila tonnellate liquide, se si sottraggono le circa 110mila tonnellate di polveri, che si consumano ogni anno nel nostro Paese (ma che producono oltre 12mila tonnellate di rifiuti solidi).

Non solo: per la loro diluizione, per il lavaggio delle apparecchiature, per la pulizia dell'attrezzature e altro si devono aggiungere altrettante tonnellate di diluente, per un totale di oltre 1,2 milioni di tonnellate di materiale pronto per l'applicazione.

Poi bisogna considerare una resa di deposizione sul pezzo del 50%, sommando spruzzatura pneumatica ed elettrostatica (minore incidenza percentuale sul totale hanno le tecniche di applicazione ad immersione ed elettroforetiche) e una volatilizzazione dei solventi dall'overspray captato dai veli d'acqua e dai filtri a secco attorno alla metà dell'usato. Insomma il settore della verniciatura industriale "produce" morchie, solventi sporchi (oltre a imballaggi sporchi, mezzi di pulizia e altro che sono esenti da questo calcolo), rifiuti semidensi e liquidi per 300 mila tonnellate, una cifra non indifferente che deve portare il produttore e l'utilizzatore a una seria considerazione e ad una profonda meditazione. A queste quantità bisogna aggiungere i fanghi dello sgrassaggio e del pretrattamento fosfatico, cifre iperboliche se si considera che tutti i rifiuti industriali in Italia, messi insieme, non superano i 10milioni di tonnellate.

E' un problema gravissimo che va affrontato decisamente, in quanto è impossibile attualmente sostituire completamente i vernicianti liquidi con quelli in polvere.

E' quindi "pleonastica" l'affermazione che, per affrontare correttamente i problemi ambientali, sia necessario produrre meno rifiuti e minori scarti, individuando processi di finitura che diano luogo a quantità ridotte da eliminare e, nello stesso tempo, studiare concretamente il modo di riciclare morchie, solventi inquinanti e vernici in polvere non più utilizzabili sull'impianto.

In altre parole bisogna ricorrere alla ricerca tecnologica applicata in quanto essa approfondisce le conoscenze, che formano, informano e sono fattrici di idee capaci di

modificare e migliorare le possibilità di utilizzo dei vernicianti oggi disponibili (polveri, vernici all'acqua, senza solventi, alto solido) e di diversi prodotti chimici nanotecnologici di preparazione del supporto sia operativamente sia dal punto di vista organizzativo (la certificazione del sistema di qualità aziendale, di gestione ambientale, di sicurezza e di igiene del lavoro (OHSAS 18001)). L'affermazione è in apparenza semplice, logica e razionale, ma mostra tutta la sua complessità quando si cerca di realizzarla concretamente, soprattutto perché, cozza contro il muro degli investimenti finanziari molto elevati, se si vogliono raggiungere questi obiettivi.

Rischio chimico e cancerogeno nell'attività di verniciatura

P.E. Cirila^{a,b*}, A. Filipponi^c, L. Galli^c

^a Centro di Riferimento PPTP Clinica del Lavoro «Luigi Devoto», Fondazione (I.R.C.C.S.) «Ospedale Maggiore Policlinico, Mangiagalli, Regina Elena» e Università degli Studi, Milano

^b Divisione Tossicologica CIMAL (DITOC), Centro Italiano Medicina Ambiente Lavoro, Milano

^c Unità Operativa Ospedaliera di Medicina del Lavoro, A.O. «Istituti Ospitalieri di Cremona»

Riassunto. Tra gli effetti sulla salute delle persone che possono venire in contatto con prodotti vernicianti di primario impatto, considerata la rilevanza delle conseguenze pratiche, sono quelli legati al potere cancerogeno. Tra ipotesi e studi scientifici con diverso impianto metodologico è importante fare chiarezza per fondare l'operato di prevenzione sanitaria su solide basi di efficacia ed efficienza. Vernici all'acqua, vernici a solvente o a polvere, sono distinzioni che non sempre possono essere le sole di utilità per la prevenzione di questi fenomeni. Partendo dagli ingredienti costituenti i prodotti vernicianti noti dalla letteratura, vengono presentati i risultati dell'indagine di mappatura condotta nell'ambito dello studio PPTP-Verniciatura. Sono evidenziate criticità "consociative" e "riconsociative" delle situazioni di potenziale rischio legato alla presenza di agenti chimici e cancerogeni. Derive nella valutazione del rischio e conseguenti interventi preventivi di gestione sono state evidenziate nel corso dello studio e vengono sinteticamente discusse anche alla luce dei rinnovati adempimenti legislativi in materia di debito informativo e valutativo.

Parole chiave: agenti chimici; agenti cancerogeni; verniciatura; valutazione del rischio; schede di sicurezza.

Introduzione

Nel processo di valutazione del rischio per esposizione a sostanze chimiche un ruolo di primaria importanza è rivestito dalla possibile comparsa di effetti cancerogeni a carico dell'operatore. Il mondo scientifico mostra, in effetti, una crescente attenzione verso quei processi lavorativi industriali in cui vi è la presenza di sostanze che possono contribuire all'aumento del rischio di sviluppare neoplasie nei lavoratori.

* Telefono: 02 59901542

Indirizzo: Via Friuli, 61 – 20135 Milano

E-mail: piero.cirila@gruppocimal.it

Tra ipotesi e studi scientifici con diverso impianto metodologico è importante fare chiarezza per fondare l'operato di prevenzione sanitaria su solide basi di efficacia ed efficienza. Vernici all'acqua, vernici a solvente o a polvere, sono distinzioni che non sempre possono essere le sole di utilità per la prevenzione di questi fenomeni. Ancor prima di addentrarsi in meccanismi di azione non ancora del tutto chiari, livelli di esposizione "sicuri" o meno, occorre avere presente quali sostanze sono coinvolte: questi sono i quesiti cui occorre dare una risposta considerate le attuali conoscenze scientifiche.

Dal pericolo al rischio

Durante l'attività di verniciatura, sia nelle fasi di produzione di prodotti vernicianti sia durante le attività di applicazione degli stessi, i lavoratori possono venire in contatto con agenti chimici che trasportano e manipolano (ingredienti, diluenti, vernici, tinte), o si liberano durante la lavorazione (solventi, nebbie). In particolare, durante le attività di applicazione con tecniche a spruzzo si disperdono particelle di prodotto in quantità rilevanti (diametro medio variabile in funzione della tecnica impiegata), mentre le fasi di asciugatura diventano di particolare interesse in presenza di solventi e diluenti. Da non trascurare poi l'esposizione che può avvenire anche in occasione delle operazioni di assistenza tecnica e manutenzione delle attrezzature (1,2).

Considerata l'attuale caratteristica di variabilità estrema delle materie prime nel ciclo produttivo, per altro in continuo sviluppo, appare evidente l'importanza di un accurato processo valutativo dei rischi da esse derivati sia sotto l'aspetto della sicurezza sia sotto quello della salute.

La tipologia e l'entità del rischio legato alle sostanze chimiche dipende soprattutto dal tipo di attività di lavorazione che si prende in considerazione. In effetti, aldilà della presenza di differenti tecniche di preparazione della superficie o di finitura, è molto importante valutare attentamente la composizione della materia prima quantomeno prestando attenzione alla tipologia vernice. Sarà inoltre opportuno tenere ben presente non solo le sostanze utilizzate come ingredienti, ma anche le possibili interazioni tra di esse e le sostanze che sono state utilizzate come additivi, che costituiscono parte integrante del prodotto verniciante o che sono state aggiunte prima dell'applicazione.

Le tecniche di applicazione dipendono dal tipo di prodotto che si vuole ottenere, tuttavia esse sono accomunate dalla preponderante presenza di attività che comporta la liberazione in aria di particelle proiettate a diversa velocità e con dimensioni assai variegata. Dal punto di vista degli effetti tossici di rilievo appaiono tutte le particelle che hanno una dimensione tale da potere arrivare quantomeno alle cavità nasali (frazione inalabile).

Non è da trascurare anche la fase di asciugatura del pezzo verniciato che, se non avviene in locale segregato ed adeguatamente aerato, costituisce una consistente fonte di liberazione di sostanze solventi con effetti avversi sulla salute del lavoratore

coinvolto direttamente (fase di trasporto) o indirettamente (lavorazione svolta nelle vicinanze).

La movimentazione del pezzo necessaria in alcune tipologie di lavorazione può comportare anche necessità di contatto cutaneo ripetuto. L'azione di compressione meccanica della cute, abbinata all'alterazione del normale strato del film idrolipidico protettivo (legato anche alle proprietà di alcuni solventi) od anche a microabrasioni da sfregamento, possono costituire sinergie di rilievo per possibili effetti avversi sulla salute della pelle dell'operatore. Inoltre occorre tenere presente che buona parte dei composti organici può essere assorbita in quantità non trascurabili attraverso la cute, portando ad effetti sistemici.

Gli effetti sulla salute derivanti dalla lavorazione con presenza di vernici sono molteplici e riguardano vari ambiti organo-funzionali. Particolarmente colpiti possono essere l'apparato respiratorio e quello cutaneo, sulla base di un'azione irritativa oltre che soprattutto allergica. La sintomatologia e il decorso variano secondo il tipo di agente chimico coinvolto, il tempo di esposizione, la risposta individuale (asma, bronchitiche, eczemi, lesioni cutanee, ecc.). La presenza di solventi organici può, infatti, comportare la liberazione di concentrazioni tali da determinare effetti a carico del sistema nervoso e dello stato di vigilanza (3). L'utilizzo di acidi o basi forti può comportare la formazione di aerosol e nebbie di tali sostanze in prossimità delle zone di pretrattamento, in particolare quando la lavorazione non è opportunamente segregata e non sono in uso adeguate aspirazioni.

Sicuramente una particolare attenzione deve essere rivolta anche verso la accertata cancerogenicità di alcuni ingredienti ed in particolare di alcuni pigmenti a base metallica, tra cui spiccano composti del cromo esavalente (cromato di bario, cromato di stronzio, giallo di piombo solfocromato, piombo cromato molibdato rosso) con accertata cancerogenicità verso il polmone.

Dal punto di vista tossicologico, nella valutazione del rischio da agenti chimici devono essere tenuti in considerazione anche le possibili interazioni con le sostanze aggiunte durante i processi lavorativi.

Studio PPTP-Verniciatura

In questo ambito è nato e si è sviluppato nel corso degli ultimi due anni lo Studio PPTP (Progetto Prevenzione dei Tumori Professionali), di cui un ramo si è dedicato intensamente allo studio delle attività di verniciatura, un settore produttivo di storico interesse sì, ma anche proiettato verso nuove ed attuali prospettive.

Sotto l'impulso della Regione Lombardia (4, 5), che nel 2004 ha rinnovato il progetto già lanciato nel 2000, hanno collaborato diverse figure professionali di vari Enti ed Istituzioni: l'Università di Milano con il Dipartimento di Medicina del Lavoro e la Scuola di Specializzazione, l'Azienda Sanitaria Locale della provincia di Cremona con il Servizio PSAL del Dipartimento di Prevenzione e l'Azienda Ospedaliera "Istituti Ospitalieri" di Cremona con l'Unità Operativa Ospedaliera di Medicina del Lavoro.

Gli obiettivi dello studio PPTP-Verniciatura sono:

- Condurre un'analisi della letteratura riguardo ai problemi di sicurezza e salute presenti nelle attività di verniciatura, identificando le criticità.
- Studiare approfonditamente il ciclo tecnologico delle attività di verniciatura, anche mediante indagini di sopralluogo, con particolare attenzione alla presenza di sostanze cancerogene.
- Identificare le fasi lavorative in cui è possibile l'esposizione a sostanze cancerogene e caratterizzarne lo scenario espositivo mediante analisi delle variabili d'ambiente.
- Impostare e condurre indagini di monitoraggio ambientale e biologico per valutare l'esposizione e l'assorbimento di sostanze (in particolare cancerogene).
- Definire i criteri per la gestione a regime del rischio chimico e cancerogeno in azienda e valutare le soluzioni preventive adottate e adottabili.
- Porre le basi per una sorveglianza epidemiologica dei possibili effetti sanitari di quest'esposizione professionale.

È stato necessario l'impegno di un notevole numero di operatori (medici del lavoro, igienisti industriali, chimici analitici, tecnici della prevenzione, assistenti sanitari ed altri), nel corso di un arco di tempo superiore ai due anni per riuscire ad assemblare una casistica che permettesse una valutazione obiettiva della situazione attuale nel settore. Un grande sforzo, che però ha ribadito l'esperienza promossa dalla Regione Lombardia a conferma dell'efficacia di una formula integrata che coniuga l'analisi approfondita dei fenomeni di rischio professionale con politiche di formazione, indirizzo e controllo mirate alle principali criticità.

Riferimenti normativi

In relazione alle disposizioni specifiche contenute nel Titolo IX "Sostanze pericolose" del D.Lgs 81/2008, rispettivamente nel Capo I "Protezione da agenti chimici" e nel Capo II "Protezione da agenti cancerogeni e mutageni", appare dunque evidente che nelle attività di verniciatura è previsto l'utilizzo di sostanze o preparati attualmente classificati come cancerogeni o pericolosi per l'uomo.

Attualmente, in una buona parte dei casi è tecnicamente possibile la sostituzione di tali materie prime nel ciclo produttivo con altre meno pericolose (es. pigmenti organici con medesimo effetto ottico rispetto a quelli a base cromati; es. vernici a base acqua rispetto a quelle a base solvente organico).

Non sempre è realizzabile con buoni risultati un "ciclo chiuso". Il datore di lavoro deve quindi provvedere affinché il livello di esposizione dei lavoratori sia ridotto al più basso valore tecnicamente possibile e comunque al di sotto dei Valori Limite di Esposizione (VLE).

Per un consistente numero di agenti chimici presenti nelle vernici sono in vigore specifici VLE indicati nell'Allegato XXXVIII, sia riferiti ad un periodo di 8 ore sia a breve termine (periodo di 15 minuti). Nella Tabella 1 sono riportati quelli di più comune riscontro con il rispettivo numero EINECS, CAS e l'eventuale presenza della notazione "Pelle".

Numero EINECS	Numero CAS	Denominazione	Valore Limite di Esposizione (mg/m ³)		Notazione Pelle
			8 ore	15 min	
208-394-8	526-73-8	1,2,3 trimetilbenzene	100	-	-
203-64-4	108-67-8	1,3,5 trimetilbenzene	100	-	-
203-603-9	107-98-2	1-metossi-2-propanolo	375	568	SI
203-961-6	112-34-5	2-(2-butossietossi)etanolo	67,5	101,2	-
203-905-0	111-76-2	2-Butossietanolo	98	246	SI
203-933-3	112-07-2	2-butossietilacetato	133	333	SI
203-603-9	108-65-6	Acetato 1-metil-2-metossietile	275	550	SI
211-047-3	628-63-7	Acetato di amile	270	540	-
204-662-3	123-92-2	Acetato diisopentile	270	540	-
200-662-2	67-64-1	Acetone	1210	-	-
231-595-7	7647-01-0	Acido cloridrico	8	15	-
231-634-8	7664-39-3	Acido fluoridrico	1,5	2,5	-
231-633-2	7664-38-2	Acido fosforico	1	2	-
231-714-2	7697-37-2	Acido nitrico	-	2,6	-
200-659-6	67-56-1	Alcool metilico	260	-	SI
203-806-2	110-82-7	Cicloesano	350	-	-
203-631-1	108-94-1	Cicloesanone	40,8	81,6	SI
203-628-5	108-90-7	Clorobenzolo	47	94	-
204-065-8	115-10-6	Dimetiletere	1920	-	-
203-767-1	110-43-0	Eptanone	238	475	SI
205-563-8	142-82-5	Eptano	2085	-	-
203-473-3	107-21-1	Etilenglicole	52	104	SI
203-632-7	108-95-2	Fenolo	7,8	-	SI
203-737-8	110-12-3	Metilisoamilchetone	95	-	-
203-550-1	108-10-1	MIBK	83	208	-
205-483-3	141-43-5	Monoetanoloamina	2,5	7,6	SI
203-815-1	110-91-8	Morfolina	36	72	SI
203-777-6	110-54-3	n-esano	72	-	-
203-692-4	109-66-0	Pentano	2000	-	-
203-625-9	108-88-3	Toluene	192	-	SI
204-469-4	121-44-8	Trietilamina	8,4	12,6	SI
215-535-7	1330-20-7	Xilene	221	442	SI

Tabella 1 Sostanze di comune riscontro nelle attività di verniciatura e per le quali esistono Valori Limite di Esposizione aventi valore di legge in Italia

Tutto ciò non può prescindere dalla valutazione dei rischi (6, 7) di cui agli articoli 28, 223 e 236 del citato decreto: per individuare misure appropriate ed efficaci, condizione preventiva e necessaria è la valutazione del livello di esposizione dei lavoratori all'agente cancerogeno o pericoloso, tenendo conto anche del possibile assorbimento cutaneo. Questo non significa che per avere una stima dell'esposizione si debba misurare in ogni caso: i prelievi sull'ambiente sono da effettuarsi, nel rispetto delle buone pratiche dell'igiene industriale, ogni volta che questo sia tecnicamente possibile ed utile al fine di valutare l'entità dell'esposizione. In particolare, la misurazione può essere utilmente effettuata per valutare l'efficacia delle misure di prevenzione adottate, per dimostrare l'esiguità del rischio per la salute, per dimostrare il rispetto del VLE o per accertare l'assenza dell'agente.

Dove non sia possibile effettuare un monitoraggio ambientale, la valutazione potrà essere effettuata integrando varie fonti di informazione (confrontando situazioni lavorative simili, assumendo criticamente dati di letteratura, considerando i quantitativi utilizzati e le modalità d'uso, ecc.), tutte attentamente vagliate e considerate criticamente da personale qualificato.

La valutazione deve comunque tenere in considerazione le caratteristiche delle lavorazioni, la loro durata e frequenza, le concentrazioni di agenti cancerogeni o pericolosi che si vengono a liberare e la loro capacità di penetrare nell'organismo per le diverse vie di assorbimento. Il datore di lavoro che è esentato dalla redazione del documento (articolo 29 comma 5), ma non certamente dall'effettuazione della valutazione dei rischi, dovrà comunque essere in grado di fornire le informazioni ad essa relative in caso di richiesta. È consigliabile che il datore di lavoro, ancor quando non obbligato dalla legge, tenga una propria registrazione di quanto fatto per la valutazione dei rischi, che deve intendersi soprattutto come uno strumento dinamico di lavoro.

Al di là delle considerazioni che si possono proporre in merito al rischio di effetti cancerogeni, indipendentemente dai valori espositivi, permane evidente per molte situazioni il rischio per la salute legato ai problemi di sensibilizzazione allergica in soggetti predisposti che non consente di definire come "irrilevante per la salute" il rischio.

Bibliografia

1. Borgogni F., Vivi A., Gori R., Sciarra G.F., Aprea C., Franzinelli A. - Valutazione igienistica degli impianti di verniciatura delle autocarrozzerie artigiane dell'area senese - *La Medicina del Lavoro*; 6: 474-481 (1988)
2. Cirila A.M., Sala C. – Valutazione dei problemi di nocività nella produzione e nell'impiego di prodotti vernicianti idrosolubili, in rapporto a quelli tradizionali – *Atti Giornate di aggiornamento sui prodotti vernicianti idrosolubili – La rivista del colore* (1974)
3. Cirila A.M. – Problemi attuali di patologia nell'applicazione dei vernicianti: vent'anni dopo – *Verniciatura industriale*; 247: 340-342 (1988)
4. Regione Lombardia. D.G.R. n° 1439 del 4 ottobre 2000 "Progetto obiettivo triennale 2000-2003: prevenzione e sicurezza nei luoghi di lavoro".

5. Regione Lombardia. D.G.R. n° VII/18344 del 23 luglio 2004 “Interventi operativi per la promozione della salute e della sicurezza nei luoghi di lavoro in Lombardia per il triennio 2004-2006”.
6. Coordinamento Tecnico per la Sicurezza nei Luoghi di lavoro delle Regioni e delle Province autonome – Titolo VII D.Lgs n°626/94 “Protezione da agenti cancerogeni mutageni” - Linee Guida
7. Coordinamento Tecnico per la Sicurezza nei Luoghi di lavoro delle Regioni e delle Province autonome – Titolo VII-bis D.Lgs n°626/94 “Protezione da agenti chimici” - Linee Guida

Attività di verniciatura e cancerogenicità: evidenze epidemiologiche

A.C. Pesatori*

*Dipartimento di Medicina del Lavoro, Università degli Studi di Milano e Clinica del Lavoro «Luigi Devoto»,
Fondazione (I.R.C.C.S.) «Ospedale Maggiore Policlinico, Mangiagalli, Regina Elena», Milano*

Riassunto. Nel 1989 la Agenzia Internazionale di Ricerca sul Cancro (IARC) ha classificato la attività di verniciatore ("painter") come sicuramente cancerogena (gruppo 1) sulla base di sufficienti evidenze di cancerogenicità nell'uomo. Sono state invece giudicate inadeguate le evidenze emerse da dati epidemiologici per gli addetti alla produzione di vernici. La valutazione della IARC si è basata principalmente su un aumentato rischio di tumore polmonare emerso in modo piuttosto coerente in diversi tipi di studi epidemiologici e confermato anche da studi successivi. Un modesto eccesso per tumori della vescica è stato confermato anche da una meta-analisi recente degli studi coorte e caso-controllo. Di difficile interpretazione restano invece gli sporadici incrementi osservati per altre sedi tumorali.

La valutazione della esposizione negli studi epidemiologici condotti non permette di giungere a definire quali sostanze o particolari attività possano essere responsabili degli incrementi di rischio osservati, né se vi siano cambiamenti del rischio nel tempo legati a cambiamenti dei cicli tecnologici e/o delle sostanze utilizzate.

Parole chiave: verniciatura; cancerogeni; epidemiologia; studi coorte; caso controllo.

L'attività di verniciatura include in realtà molteplici situazioni lavorative caratterizzate da diverse e complesse esposizioni in diversi settori quali l'industria del legno, automobilistica, navale, metalmeccanica e altre ancora. Numerose sono le sostanze presenti, almeno in passato, nei prodotti vernicianti che possiedono sospetta o certa attività cancerogena (bastino ad esempio i numerosi pigmenti derivati da cromo, piombo, arsenico).

Nel 1989 l'Agenzia Internazionale di Ricerca sul Cancro (IARC), ha classificato la attività di verniciatore ("painter") come sicuramente cancerogena (gruppo 1) sulla base di sufficienti evidenze di cancerogenicità nell'uomo (1). Sono state invece

* Telefono: 02 50320120 Fax: 02 50320126
Indirizzo: Via San Barnaba, 8 – 20122 Milano
E-mail: angela.pesatori@unimi.it

giudicate inadeguate le evidenze emerse da dati epidemiologici per gli addetti alla produzione di vernici poiché erano disponibili solo tre studi coorte (due di piccole dimensioni) che non hanno permesso di giungere a una valutazione conclusiva del rischio.

La valutazione della IARC si è basata principalmente su un aumentato rischio di tumore polmonare emerso in modo piuttosto coerente in diversi tipi di studi epidemiologici.

In particolare i risultati di tre studi coorte con un numero elevato di soggetti allo studio in Svezia, Danimarca e USA e i dati emersi da statistiche nazionali in Inghilterra e USA hanno consistentemente evidenziato un eccesso di rischio per tumore polmonare (mortalità o incidenza) tra i verniciatori intorno al 40% rispetto alla media nazionale. Tale eccesso non sembrava del tutto spiegabile dalle diverse abitudini al fumo sulla base delle conoscenze disponibili sulla prevalenza di fumatori tra i verniciatori. Inoltre l'eccesso per il tumore polmonare è stato anche confermato in studi caso-controllo in cui è stato possibile controllare il possibile ruolo confondente del fumo. In tutti gli studi caso-controllo il rischio per il tumore polmonare è risultato consistentemente aumentato anche se non in modo statisticamente significativo per il piccolo numero di casi osservati.

Successivamente alla monografia IARC tre altri studi hanno valutato il rischio di tumore polmonare tra i verniciatori. La mortalità della più grande coorte di verniciatori in USA è stata aggiornata con un'estensione del follow-up di 15 anni (2). I risultati hanno confermato l'eccesso per tumore polmonare non solo rispetto alla popolazione nazionale ma anche utilizzando un confronto interno con altri lavoratori (non-verniciatori). Il Rischio Relativo (RR) per il tumore polmonare è risultato pari a 1.23 (95%CI 1.11-1.35), leggermente aumentato per i lavoratori con durate dell'impiego superiori a 20 anni (RR=1.32; 95%CI 1.16-1.51). Anche in questa indagine non erano disponibili dati diretti sulle abitudini al fumo ma l'eccesso di rischio osservato non era interamente spiegabile dal fumo sia sulla base di stime indirette sia sulla base dei risultati emersi dal confronto interno che utilizzava un altro gruppo di lavoratori che presumibilmente presentano caratteristiche e abitudini di vita simili.

In uno studio coorte prospettico (The Netherlands cohort study) (3) sulla dieta e altri fattori di rischio associati alla possibile insorgenza di tumore polmonare, l'esposizione a vernici in polvere è stata associata a un incremento di rischio di circa il doppio (RR= 2.48; 95%CI 0.9-7.0) dopo aver aggiustato per i maggiori confondenti quali età, fumo, altre esposizioni.

Da ultimo, uno studio record-linkage (4) ha valutato l'incidenza di diversi tipi di tumore, tra cui il tumore polmonare, in verniciatori identificati al censimento in Danimarca, Norvegia, Svezia e Finlandia. In tutti e quattro i paesi il rischio era significativamente aumentato con valore inclusi tra 1.24 e 1.39. Non erano tuttavia disponibili informazioni sul fumo.

Chen e Seaton (1998) hanno condotto una meta analisi per stimare la mortalità per tutti i tumori e per sedi specifiche in coorti di verniciatori (5). L'analisi ha considerato tutti gli studi coorte inclusi nella monografia IARC più lo studio di Firth

et al (1993) (6). Il Rapporto Standardizzato di Mortalità (SMR) complessivo per il tumore polmonare è risultato di 129.1 (119.2-139.8) e qualora si considerino solo gli studi di coorte occupazionali (escludendo i dati di mortalità nazionale) il SMR rimane statisticamente significativo e pari a 120.8 (111.8-130.5). Anche la mortalità per tutti i tumori rimane elevata (SMR=108.5;95%CI 104.1-113.1).

Nella monografia IARC il rischio per i tumori del tratto urinario e in particolare per i tumori vescicali è stato esaminato in 15 studi caso controllo con risultati contrastanti. In 8 studi è risultato un eccesso di tumore vescicale tra i verniciatori con rischi relativi compresi tra 1.2 e 2.5 e nella maggior parte dei casi controllati per fumo. Alcuni studi hanno esaminato attività particolari quali verniciatori di automobili, verniciatori a spruzzo con risultati discordanti.

Gli studi successivi alla pubblicazione della IARC sono stati esaminati da Bosetti et al (7) che hanno pubblicato una revisione sistematica sul rischio di tumore vescicale nei verniciatori valutando le indagini epidemiologiche pubblicate nel periodo 1989-2004. Gli studi esaminati includono 8 studi coorte (4 hanno valutato l'incidenza e 4 la mortalità) e 14 studi caso-controllo per i quali gli autori hanno calcolato una stima riassuntiva del rischio separatamente per tipo di studio e per tutti gli studi nel loro insieme. Il RR riassuntivo per gli studi coorte che hanno valutato l'incidenza è risultato pari a 1.10 (893 casi; 95%CI 1.03-1.18) e a 1.23 (370 morti; 95%CI 1.11-1.37) per gli studi di mortalità.

La meta-analisi degli studi caso controllo ha evidenziato un RR pari a 1.35 (465 casi esposti; 95%CI 1.19-1.53). Qualora si considerino tutti gli studi il RR è 1.17 (95%CI 1.11-1.23). Sulla base dei dati riportati gli autori concludono indicando un modesto eccesso per tumori vescicali tra i verniciatori anche negli studi successivi a quelli valutati dalla IARC. Rimangono comunque aperti gli aspetti critici di valutazione della esposizione a specifiche sostanze o a tipi di vernici che non sono stati affrontati nei singoli studi e il possibile ruolo confondente del fumo non sempre adeguatamente controllato. Di interesse è il dato emerso nella grande coorte di oltre 56000 verniciatori USA (2) la cui mortalità è stata aggiornata al 1994 : il rischio di tumore della vescica è sostanzialmente diminuito per esposizioni successive al 1980. Così nello studio di Silverman (1989) il rischio aumentato sembra essere associato ad esposizioni precedenti il 1930 e caratterizzate da lunghe durate (8).

Per quanto riguarda il sistema linfopoietico gli studi esaminati dalla IARC non hanno evidenziato risultati consistenti. 5 studi hanno valutato il rischio di leucemia in verniciatori con rischio aumentato in due soli studi. Problemi di validità e di numerosità impediscono una valutazione dei pochi studi che hanno esaminato la possibile associazione tra attività di verniciatura e linfoma di Hodgkin o mieloma multiplo.

I dati disponibili per altre possibili sedi tumorali (stomaco, esofago, prostata) erano estremamente scarsi e difficilmente valutabili.

Ramanakumar et al (9) hanno recentemente rivalutato il possibile rischio cancerogeno tra i verniciatori esaminando i dati raccolti da un ampio studio caso-controllo di popolazione nell'area di Montreal. I tumori considerati includono: tumori

dell'esofago, dello stomaco, colon retto, prostata, vescia e rene e linfoma Non Hodgkin. Quando si consideri l'attività di verniciatore nessuno dei tumori esaminati risulta in eccesso. Incrementi di rischio sono stati osservati per tumore dell'esofago e della prostata nell'attività di rivestimento dei metalli.

La valutazione delle indagini epidemiologiche anche successive alla valutazione della IARC sembra confermare per i verniciatori un modesto incremento di rischio per il tumore polmonare e per i tumori vescicali. Di difficile interpretazione restano invece i sporadici incrementi osservati per altre sedi tumorali.

La valutazione dell'esposizione in tali studi non permette di giungere a definire quali sostanze o particolari attività possano essere responsabili degli incrementi osservati, né se vi siano cambiamenti di rischio nel tempo legati a cambiamenti dei cicli tecnologici e/o delle sostanze utilizzate.

Bibliografia

1. IARC – IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 47, Some Organic Solvents, Resin Monomers and Related Compounds, Pigments and Occupational Exposures in Paint Manufacture and Painting – Lyon (1989)
2. Steenland K., Palu S. – Cohort mortality study of 57,000 painters and other union members: a 15 year update – *Occup Environ Med*; 56: 315-21 (1999)
3. van Loon AJ., Kant IJ., Swaen GM., Goldbohm RA., Kremer AM., van den Brandt PA. - Occupational exposure to carcinogens and risk of lung cancer: results from The Netherlands cohort study – *Occup Environ Med*; 54:817-24 (1997)
4. Skov T., Weiner J., Pukkala E., Malker H., Andersen A., Lynge E. – Risk for cancer of the pharynx and oral cavity among male painters in the Nordic Countries – *Arch Environ Health*; 48:176-80 (1993)
5. Chen R., Seaton A. – A meta-analysis of painting exposure and cancer mortality – *Cancer Detect Prev*; 22:533-9 (1998)
6. Firth HM., Herbison GP., Cooke KR., Fraser J. – Male cancer mortality by occupation: 1973-1986 – *N Z Med J*; 106: 328-30 (1993)
7. Bosetti C., Pira E., La Vecchia C. – Bladder cancer risk in painters: a review of the epidemiological evidence, 1989-2004 – *Cancer Causes Control*; 16: 997-1008 (2005)
8. Silverman DT., Levin LI., Hoover RN, Hartge P. – Occupational risks of bladder cancer in the united States: I. White men – *J Ntl Cancer Inst*; 81: 1472-80 (1989)
9. Ramanakumar AV., Nadon L., Siemiatycki J. – Exposures in painting related occupations and risk of selected cancers: results from a case-control study in Montreal – *Am J Ind Med*; 51:419-27 (2008)

Effetti di ipersensibilità nelle attività di verniciatura

A.M. Cirila*

*Unità Operativa Ospedaliera di Medicina del Lavoro, A.O. «Istituti Ospitalieri di Cremona»
Divisione malattie allergiche CIMAL (DIMAC), Centro Italiano Medicina Ambiente Lavoro*

Riassunto. La conoscenza dei meccanismi patogenetici della sensibilizzazione immunologica ha fornito nel corso dell'ultimo secolo una chiave di lettura attendibile per interpretare i fenomeni di ipersensibilità, allergia vera, sensibilizzazione, intolleranza che riguardano anche i prodotti vernicianti. La contaminazione dell'organismo per via respiratoria o cutanea determina sempre un confronto fra composti chimici e cellule di ogni tipo dell'organismo (con possibili effetti tossici) ed anche con le cellule del sistema immunologico individuale (con effetti di identificazione-accettazione ed eventualmente di reazione attiva). Su tali basi si può instaurare una patologia specifica da ipersensibilità, che comprende asma, rinite, dermatite da contatto, orticaria. La reattività specifica, anche a basse dosi, dipende principalmente dai componenti del prodotto, ma il rischio di ammalare è condizionato dalle tecniche di applicazione e da altri fattori dell'ambiente di lavoro e del comportamento dei lavoratori. Pertanto la prevenzione è possibile, ma complessa. L'evoluzione tecnologica della verniciatura e delle protezioni ha consentito di ridurre gradualmente il numero dei casi di sensibilizzazione e la frequenza delle malattie professionali. Una valutazione predittiva di rischio di ipersensibilità immunologica vede oggi ancora in primo piano i prodotti vernicianti a base solvente bicomponenti (patologia da diisocianati e da resine epossidiche). I prodotti a base acqua sono a rischio essenzialmente per conservanti e antivegetativi (patologia cutanea). I prodotti in polvere comportano soprattutto attenzione verso i catalizzatori-indurenti. L'individuazione precoce dei casi di sensibilizzazione è molto importante per l'evoluzione del danno ed è connessa con una sorveglianza medica attenta e aggiornata, mentre la diagnosi richiede strutture specialistiche efficienti di appoggio per l'allergologia professionale.

Parole chiave: vernici; reattività specifica; prodotti bicomponenti; prodotti base acqua; ipersensibilità chimica multipla; diisocianati.

Ipersensibilità, sensibilizzazione, allergia

In termini generali si parla di ipersensibilità specifica quando solo alcune persone lamentano disturbi nei confronti dell'utilizzo di prodotti vernicianti. Tale dato di fatto è stato variamente spiegato con il progredire delle scienze mediche, ma è sempre

* Telefono: 02 59901542

Indirizzo: Via Pettinari, 7 – 26100 Cremona

E-mail: angelo.cirila@gruppcimal.it

stato considerato sotto differenti prospettive dal punto di vista della società. L'individuo il quale, diversamente da altri che svolgono la stessa attività o si trovano nello stesso ambiente o sono esposti agli stessi effluenti o manipolano gli stessi materiali, soffre di disturbi perché non sopporta una vernice viene etichettato da compagni e famigliari come "allergico". Terminologia che nel linguaggio comune tende ad esprimere un concetto di diversità individuale più o meno omnicomprensivo, con il quale si dà concretezza obbiettiva a principi generici quali predisposizione, suscettibilità, accidentalità, reattività, imprevedibilità, sfortuna, un tempo malocchio.

In concreto il soggetto che esprime sintomi e malattie personali specifici a causa dell'utilizzo di prodotti vernicianti nel pensiero di fondo di un datore di lavoro è semplicemente un intollerante o un simulatore, mentre nell'inquadramento di un medico competente che effettui la sorveglianza sanitaria è un sospettato di reazioni abnormi da approfondire. Per il medico allergologo è invece un sensibilizzato da diagnosticare, intendendo con ciò i procedimenti per la definizione di una ipersensibilità specifica dovuta a meccanismi da chiarire su base immunologica, ossia indagando quali delle componenti del sistema immunologico di difesa dell'organismo umano ha subito modifiche e d alterazioni tali da giustificare un danno all'equilibrio naturale di salute.

La conoscenza del meccanismo patogenetico della sensibilizzazione immunologica ha fornito nel corso dell'ultimo secolo una chiave di lettura attendibile per interpretare lo svilupparsi dei quadri clinici con caratteristiche comuni di singolarità anche fra gli esposti a prodotti vernicianti. E' così che nel 1972 è stato per la prima volta identificato l'asma da isocianati dei verniciatori (1,2).

Fra i principali aspetti clinici dell'ipotesi di sensibilizzazione immunologica vanno considerati:

- l'esistenza di un periodo di latenza fra l'inizio dell'esposizione e la comparsa dei primi sintomi (periodo di induzione);
- lo scatenamento dei sintomi anche a basse concentrazioni o per brevi contatti con uno o più componenti specifici di un prodotto verniciante e non di altri, in un soggetto ben individuato rispetto ad altri utilizzatori esposti;
- il decorso dei sintomi e delle reazioni secondo caratteristiche varie, ma classificabili con le prove di esposizione diretta (risposta bronchiale e/o nasale o cutanea immediata, tardiva, sequenziale, difasica);
- la manifestazione più o meno frequente di una patologia reattiva a carico degli apparati contaminabili dall'ambiente esterno: bronchiale (asma), nasale (riniti), oculare (congiuntiviti), cutaneo (orticaria, dermatiti da contatto).

La sensibilizzazione (sensitization) è un fenomeno biologico di identificazione immunologica cellulare e anticorpale che si manifesta con un quadro clinico di risposta reattiva specifica a carico di uno o più organi di un singolo soggetto. Per le vernici l'agente sensibilizzante (sensitizing agent) è un agente di rischio chimico, capace di essere riconosciuto e di provocare una reazione specifica esagerata da parte del sistema immunologico di difesa dell'individuo.

Il concetto scientifico di allergia viene invece oggi riservato ad un sottocapitolo della patologia da agenti sensibilizzanti ed è un concetto medico-biologico che si basa sulla individuazione di anticorpi specifici, in prima istanza immunoglobuline IgE (reagine), il cui ruolo è esattamente definito. Nell'evoluzione della infiammazione allergica, che genera l'iperreattività a livello d'organo (3), sono implicati altri ruoli complessi, collegati ad immunoglobuline della classe IgG (precipitine) e soprattutto ad una serie di mediatori di provenienza cellulare sistemica e locale (linfociti, leucociti, macrofagi, cellule epiteliali). La sequenza delle reazioni infiammatorie(4) che consegue a cascata al riconoscimento di un allergene da parte di IgE-specifiche è in grado di spiegare chiaramente il manifestarsi dei quadri clinici conseguenti alla sensibilizzazione allergica ad agenti ambientali, quali pollini e molecole proteiche, compresi agenti professionali naturali cosiddetti ad alto peso molecolare quali le farine di cereali. Ne è derivata per analogia l'applicazione dello schema patogenetico e della ricerca di immunoglobuline specifiche anche per la sensibilizzazione professionale a molecole di composti chimici di sintesi, cosiddetti a basso peso molecolare (per convenzione inferiori a 15000 dalton). Gli agenti sensibilizzanti in ambito di verniciatura sono tutti di natura chimica a basso peso molecolare e nel sistema verniciante possono essere componenti sia della base legante che dei solventi, diluenti, catalizzatori, pigmenti, conservanti, additivi.

L'evoluzione tecnologica dei prodotti e delle apparecchiature di applicazione ha sicuramente incrementato le occasioni di sensibilizzazione, senza per questo che la problematica possa essere considerata ingestibile. Infatti ogni insorgenza di ipersensibilità professionale a prodotti vernicianti ha avuto storicamente una fase di diffusione, una fase di segnalazione e di studio, una fase di rimedio e prevenzione. I rischi di ipersensibilità specifica, una volta resi noti, non vengono dimenticati e neppure annullati; vengono ridotti e controllati per quanto possibile.

Per secoli, pur essendosi sempre ritenuto il dipingere una attività non esente da rischi e affaticante, nessuno ha concepito meccanismi di sensibilizzazione. "Tutti i pittori che ho conosciuto, sia in questa che in altre città, mi sono apparsi quasi sempre malaticci" scriveva il primo medico del lavoro Bernardino Ramazzini nel 1700 (prima edizione del "De morbis artificum diatriba", capitolo IX sulle malattie dei pittori). E aggiungeva che "l'aspetto cachettico e il pallore, come anche l'umore malinconico proprio dei pittori, si devono tutti attribuire alla tossicità.....delle sostanze coloranti che di continuo manipolano e respirano, il minio, il cinabro, la biacca, la vernice, l'olio di noce e di lino impiegati per stemperare i colori" (5).

In 300 anni il dipingere si è trasformato in pitturare e verniciare, il trattamento ricoprente delle superfici è andato ben oltre i quadri e gli affreschi, la chimica ha posto a disposizione solventi, resine e induritori di sintesi, i componenti tossici sono stati gradualmente ridotti od eliminati. Le problematiche attinenti la salute originano oggi da basse dosi di agenti multipli attivi, il che attiene sia alle conseguenze tossiche cumulative a lungo termine, sia a quelle singole a breve termine, che costituiscono appunto la problematica del l'ipersensibilità specifica.

Esposizione a prodotti vernicianti ed effetti di ipersensibilità immunologica

Sotto l'aspetto della interazione biologica è opportuno precisare che quando si tratta di prodotti vernicianti ci si occupa di miscele di composti chimici prevalentemente sintetici, generalmente organici, variamente volatili e reattivi, che nella fase di preparazione, applicazione e filmazione possono dar luogo a inquinamenti e reazioni dipendenti dalle tecniche con le quali vengono attuati i processi produttivi, i quali in definitiva determinano la dose contaminante l'organismo. I problemi di definizione dei rischi risultano pertanto alquanto complessi. Sempre e comunque avviene un confronto biochimico fra componenti del prodotto verniciante e cellule, sia delle linee vitali (con conseguenze di tossicità) che delle linee immunocompetenti (con conseguenze di identificazione, accettazione o reattività). Tale interazione determina il rischio biologico e chimico per il verniciatore. Nelle situazioni di pericolo di sensibilizzarsi durante il lavoro i due fattori principali sono i componenti del prodotto e la tecnica di applicazione. Il rischio ambientale però, inteso come probabilità di contaminazione chimica dell'organismo, va considerato più globalmente in ogni particolare situazione di esposizione: vi sono, infatti, condizionamenti positivi o negativi ad opera delle protezioni personali adottate, delle aspirazioni sugli impianti, delle istruzioni di lavoro, della manutenzione dei macchinari, degli ambienti di applicazione, dell'esperienza e formazione dell'operatore.

Per l'utilizzatore dell'oggetto o del locale verniciato il rischio dipende invece essenzialmente dalla volatilità dei componenti e dalla stabilità del film ricoprente polimerizzato. L'elemento principale è il tempo trascorso dalla finitura, aspetto ben verificato nei casi di ipersensibilità a vernici per legno o per edilizia.

L'ambito degli effetti immunologici sull'individuo presenta cinque possibilità ed è schematizzato nella tabella 1

Azione (nocività)	Conseguenza
Sensibilizzante diretta	Induzione di una reattività immunologica specifica e varia
Allergizzante diretta	Induzione di anticorpi IgE specifici e risposta specifica
Aggravante	Peggioramento di una patologia allergica ambientale pre-esistente
Adiuvante	Induzione di fenomeni infiammatori favorenti ipereattività d'apparato
Indifferente	Nessuna stimolazione immunologica

Tabella 2 Esposizione a prodotti vernicianti e sistema immunologico individuale

Uno o più componenti possono essere identificati dalle cellule immunocompetenti (macrofagi, cellule di Langherans, linfociti T) e quando la contaminazione si ripete si genera una flogosi allergica (4) per effetto sensibilizzante diretto. Quando i componenti attivi, nel meccanismo di identificazione, esprimono la capacità di indurre anticorpi IgE che poi si fissano a basofili circolanti e a mastociti dei tessuti (3), l'effetto e le reazioni sono propriamente e direttamente allergizzanti.

L'esposizione a prodotti vernicianti, soprattutto per l'azione di componenti con capacità irritante per le vie respiratorie o il mantello cutaneo, può favorire l'aggravamento di una rinite o di un asma o di una dermatite allergica preesistente. Nella situazione storica di vita attuale almeno il 20% della popolazione è ormai portatrice di una patologia allergica ambientale ed ognuno è libero di scegliere l'attività lavorativa, compreso quella di verniciatore.

Per analoghi motivi, cioè per lo stato infiammatorio chimico generico che può rendere meno resistenti le difese respiratorie o cutanee negli esposti a solventi, soggetti costituzionalmente predisposti all'allergia possono manifestare i primi sintomi di una iperreattività allergica verso agenti dell'ambiente normale di vita (pollini, polveri, sostanze di contatto) o di una iperreattività bronchiale aspecifica (bronzolabilità).

Si intende invece come indifferenza di azione la condizione che si verifica quando i composti chimici vengono riconosciuti e accettati, siano essi integri o metabolizzati. Molti dei singoli componenti dei prodotti vernicianti non sono innocui per l'organismo, ma sono inerti dal punto di vista della ipersensibilità immunologica.

Ipersensibilità, allergia, manifestazioni

Le manifestazioni di malattia, sia episodiche che persistenti,, coinvolgono gli apparati dell'organismo che sono direttamente esposti alla contaminazione esterna: le vie respiratorie, la superficie cutanea libera e, entro certi limiti, la superficie intestinale.

Patogenesi	Patologie
Allergia specifica	Rinite, asma, orticaria, dermatiti
Sensibilizzazione specifica	Asma, dermatiti
Sensibilizzazione chimica multipla	Sintomi respiratori, gastrointestinali, cutanei, nervosi
Intolleranza definita	Sintomi gastro-intestinali, nervosi, psichici

Tabella 2 Meccanismi possibili nelle sindromi da ipersensibilità a prodotti vernicianti

Come riportato nella tabella 2, quando la patogenesi è dovuta ad una documentata sensibilizzazione o allergizzazione verso specifici composti, i disturbi e le alterazioni si esprimono a livello delle sedi di contatto, proprio perché in quelle sedi si sviluppano le reazioni umorali e cellulari di riconoscimento e alterata reattività. La patologia consiste quindi in asma, rinite, orticaria, dermatiti varie. Nessun caso di shock anafilattico allergico è mai stato documentato nei verniciatori, mentre sono registrati decessi sul lavoro per crisi asmatiche acute ed intense in sensibilizzati ai diisocianati.

Azione (nocività)	Conseguenza
Inalazione di aerosol o polveri Particelle miste (leganti, pigmenti, componenti vari, conservanti, tensioattivi)	Irritazione vie respiratorie (naso-faringe, laringe, trachea, bronchi) Possibile allergia respiratoria
Inalazione di vapori Solventi, catalizzanti, diluenti	Irritazione vie respiratorie (naso-faringe, laringe, trachea, bronchi) Possibile allergia respiratoria (di isocianati) Assorbimento in circolo con possibili effetti d'organo
Contatto su mucose Solventi, leganti, componenti vari	Irritazione occhi, labbra e bocca Possibile allergia mucosa (congiuntiviti)
Contatto su cute Solventi, leganti, componenti vari	Lesioni miste cute (irritative e batteriche) Possibile alelrgia cutanea (orticaria, eczema) Possibile assorbimento in circolo per via cutanea
Ingestione Componenti vari (mani e cibo contaminati, dispersione accidentale di polveri o aerosol)	Disturbi gastrici e intestinali acuti o cronici Assorbimento in circolo

Tabella 3 Contaminazione nell'impiego di prodotti vernicianti ed effetti di danno

Negli ultimi anni sono aumentate, sia fra i lavoratori che fra gli utilizzatori di oggetti verniciati o gli abitanti di ambienti pitturati, le segnalazioni di una sindrome composita, che può comparire in riferimento a prodotti vernicianti. La denominazione anglosassone di ipersensibilità chimica multipla (Multiple Chemical Sensitivity, MCS) descrive la situazione di alcuni soggetti che, a fronte della inalazione e/o alla contaminazione con dosi multiple basse di componenti chimici di vernici, soffrono di disturbi nasali, costrizione e oppressione respiratoria, pruriti e arrossamenti cutanei, ansietà, peso allo stomaco, a volte anche disordini intestinali. I casi richiedono una diagnostica differenziale con le sensibilizzazioni e le allergie. L'interpretazione di questa sindrome non è univoca, ma comunque non se ne nega l'esistenza. L'origine non è imputabile ad un solo componente, ma piuttosto alla miscela. Nella patogenesi si ipotizza un sommarsi di microstimoli tossici ed immunologici, peraltro finora non ben documentati, associati a fattori psico-nervosi. La sindrome è stata riportata anche nei verniciatori operanti con tecnologie moderne. Un unico studio (6) condotto paragonando in camera di esposizione controllata i parametri di un gruppo di verniciatori maschi denunciati la sindrome con un gruppo di verniciatori senza ipersensibilità denunciata, non ha riscontrato differenze obiettive di rilievo, se non nell'entità dei disturbi soggettivi registrati nelle varie prove di esposizione dai due gruppi a confronto.

Diversi sono invece i casi di intolleranza individuale definita verso l'uno o l'altro prodotto, che sono connessi esclusivamente alla percezione olfattiva e/o visiva e si esprimono con disturbi diretti o riflessi di tipo psicosomatico, senza alcun meccanismo immunologico che li giustifichi. L'intolleranza è anche mediata dal vissuto culturale e il mondo delle vernici non fa eccezione.

Un quadro generale della relazione fra modalità di contaminazione nelle attività di verniciatura e possibilità di patologia "allergica" nel contesto globale di danno alla salute è esposto nella tabella 3.

L'insorgere di asma, rinite, alveolite profonda come manifestazione specifica è la risposta d'organo all'inalazione da parte degli individui già sensibilizzati. L'esposizione degli occhi comporta congiuntivite nei soggetti ipersensibili. Il contatto dei prodotti con superfici cutanee può determinare dermatiti croniche allergiche di tipo eczematoso. In alcuni casi si hanno eruzioni cutanee acute o subacute di orticaria nelle parti esposte (volto, mani, avambraccia), esattamente come si verifica per gli allergici a lattice di gomma nell'impiego di guanti e maschere (7).

Se si vuol focalizzare l'attenzione sulle tecniche di verniciatura (tabella 4) l'applicazione più a rischio per i danni da ipersensibilità specifica è quella a spruzzo, in tutte le varie tecniche. La contaminazione inalatoria può riguardare sia solventi, diluenti e soprattutto catalizzatori che particelle di polimeri, le quali proprio per le caratteristiche delle apparecchiature risultano ampiamente inalabili e respirabili in tutto l'albero respiratorio.

Principali prodotti vernicianti	Base solvente (SBP) ++
	Polveri (PP) +
	I.R. – U.V. –
	Base acqua (WBP) +

Tabella 4 Vernici come fattore di rischio "allergico"

Nella verniciatura a spruzzo (pneumatica, airless, elettrostatica)	<p>Può essere inalato fino al 60% del prodotto verniciante come nebbia di spruzzatura o overspray</p> <p>La granulometria delle particelle è molto fine: 0,5 – 2 micron</p>
L'inalazione di solventi e catalizzatori	<p>Dipende dalla volatilità</p> <p>I prodotti bicomponenti sono a maggior rischio allergico</p>

Tabella 5 Rischio respiratorio nella applicazione a spruzzo

Nella prospettiva di una valutazione generale orientativa sul rischio da agenti sensibilizzanti, come riportato in tabella 5, i prodotti vernicianti da tenere in maggiore considerazione sono quelli a solvente (Solvent Based Products, SBP), mentre quelli ad acqua (Water Based Products, WBP) o a polvere sono per varie ragioni meno stimolanti per il sistema immunologico e quelli concepiti per la polimerizzazione radiante tramite infrarossi od ultravioletti possono essere considerati indifferenti. Malgrado infatti tali prodotti comprendano anche leganti acrilici polifunzionali con capacità sensibilizzante, le tecniche impiantistiche di applicazione non comportano di norma esposizione dei lavoratori ai monomeri reattivi.

Vernici a base solvente come fattore di rischio “allergico”

La valutazione predittiva delle possibili capacità sensibilizzanti è possibile solo considerando la composizione di ogni singolo prodotto verniciante con la sua destinazione d'uso. Gli effetti sulla comparsa di patologia sono valutabili invece considerando le casistiche cliniche pubblicate e l'esperienza diagnostica dei centri di medicina del lavoro specializzati, entrambe però eventualità poco numerose. Dall'insieme dei dati noti e dall'esperienza dell'Autore può essere indicativamente derivata la tabella 6, nella quale il rischio "allergico", per utilizzare il linguaggio comune, viene graduato secondo una scala da 1 a 3.

Prodotti vernicianti base solvente (SBP)	Monocomponenti	Nitrocellulosa	–
		Smalti oleosi, alchidici, acrilici	+
	Bicomponenti	Poliuretanic	+++
		Epossidici	++
		Poliesteri	+

Tabella 6 Vernici a base solvente come fattore di rischio allergico

Fra le vernici monocomponente quelle alla nitrocellulosa, per quanto utilizzate a spruzzo in carrozzeria, metalmeccanica e nel mobile, non hanno dato luogo fin dall'inizio a segnalazioni di patologie da ipersensibilità (8). I cosiddetti smalti ad olio comportano un rischio di sensibilizzazione cutanea oggi poco frequente, sia dovuto ad alcuni componenti acrilici, sia per l'utilizzo come diluente di ragia vegetale o trementina (9).

I prodotti bicomponenti sono stati e sono ancora causa di patologia da ipersensibilità. Raramente lo sono i preparati basati su resine poliesteri insature. In questi sia il legante che gli additivi sono all'origine di episodiche dermatiti da contatto, mentre il copolimero stirene in alcune situazioni si è dimostrato asmogeno, con un meccanismo immunologico ancora non chiarito (10).

I preparati a base epossidica possono sensibilizzare con entrambe le componenti del sistema, tanto polimerico (composti bis fenolici)che catalizzanti (anidridi acide organiche, amine alifatiche), dando luogo a dermatiti e ad asma (11).

L'introduzione dei bicomponenti poliuretanic negli anni sessanta del secolo scorso ha rivoluzionato la verniciatura del mobile, degli infissi, dei veicoli; ma ha provocato una vera e propria epidemia di asma professionale. La componente reattiva non è costituita dai polioli di base, bensì dai diisocianati indurenti: TDI, HDI, MDI. Essi interferiscono come sensibilizzanti ed allergizzanti con l'organismo attraverso

l'apparato respiratorio (1,2,12), con formazione di anticorpi Ige-specifici verso coniugati proteici e con azione sensibilizzante e flogogena diretta sulle cellule dell'apparato respiratorio; vi è una importante predisposizione genetica in tal senso (14). Fra i diversi monomeri diisocianici vi è una incompleta reattività crociata immunologica (15), per cui non giova la sostituzione. Anche i prepolimeri aggregati isocianici hanno dimostrato capacità sensibilizzante (16). Le modifiche nella chimica delle molecole, in particolare volte a ridurre la volatilità, ma anche i miglioramenti nella formulazione e stabilità dei prodotti, hanno gradualmente determinato una riduzione del numero di casi di asma, rinite ed alveolite allergica (17); il problema però resta attuale nel settore della verniciatura, poiché i sistemi poliuretani sono fra i più necessari al mercato. Le possibilità di recupero funzionale e lavorativo degli asmatici da diisocianati sono solo parziali. L'allergia e la sensibilizzazione sono duraturi nel tempo nella maggior parte dei casi e le possibilità di recupero funzionale e lavorativo degli asmatici, anche dopo la sospensione del lavoro a rischio, sono soltanto parziali (18).

Vernici a base acquosa come fattore di rischio "allergico"

La valutazione esposta con scala da 1 a 3 nella tabella 7 dimensiona anche i rischi di sensibilizzazione come nettamente minori rispetto alla nocività dei prodotti a base solvente. Infatti nei prodotti monocomponente con emulsione acquosa o diluizione in acqua o direttamente resi idrosolubili il fattore di rischio sensibilizzante è costituito da conservanti e antivegetativi: clorurati come il diuron o il clorpirifos, triazinici come l'irgarol, tiocarbammati come lo zineb, isotiazolinonici come il kathon, rameici. Non sono riportate patologie respiratorie allergiche, mentre possono occorrere dermatiti da contatto (21,22,23,24,25).

Prodotti vernicianti a base acqua	Monocomponenti	Pitture	+
		Idrodiluibili	+
		Idrosolubili	+
	Bicomponenti	Poliuretani	++

Tabella 7 Vernici a base acqua come fattore di rischio "allergico"

La tecnologia produttiva moderna ha reso possibile anche prodotti poliuretani bicomponenti idrosolubili, malgrado i diisocianati tendano ad inattivarsi se posti in

soluzione acquosa. Poiché il catalizzatore resta un prepolimero isocianico, un rischio allergico significativo persiste e dipende dalle modalità di utilizzo. Anche l'impiego di aziridina polifunzionale come indurente in sistemi acrilici ha provocato asma e dermatite allergica (19)

Vernici in polvere come fattore di rischio “allergico”

Le modalità con le quali un ciclo di verniciatura a polveri viene condotto e le dimensioni poco inalabili delle particelle comportano in genere ridotte possibilità di contaminazione respiratoria, ma persistono le occasioni di contaminazione cutanea con i componenti.

Il rischio di sensibilizzazione sussiste soprattutto per le polveri epossidiche e poliacriliche, mentre è quasi nullo per le poliuretatiche. In teoria si tratta di un rischio contenuto in quanto le polveri sono già polimerizzate e reticolano con il calore del forno (20).

Le polveri poliesteri, molto diffuse per la verniciatura di metalli, erano considerate inerti finché nel sistema verniciante non è stato introdotto come agente induritore il triglicidilisocianurato (TGIC). Si tratta di un composto misto con tre gruppi epossidici reattivi nella molecola. Ne sono derivate sia asma allergico da inalazione di polveri e fumi, sia dermatiti da contatto (26,27).

La prevenzione del rischio “allergico”

Ogni reazione ed ogni patologia da ipersensibilità specifica origina dall'interazione fra organismo umano e ambiente. La predisposizione ereditaria genetica individuale appare sempre più importante man mano che le conoscenze sul genoma si ampliano e ciò vale anche per le "allergie" professionali. E' compito del medico del lavoro valutare anche sotto tale aspetto la persona in termini di idoneità ai compiti specifici assegnati; purtroppo però tale aspetto non ha ancora supporti diagnostici scientifici e ci si deve basare su esperienza ed intuito clinico, il che aumenta l'incertezza e aggrava la responsabilità delle decisioni, ma non esclude una sorveglianza sanitaria maggiormente aggiornata sul rischio allergico. La prevenzione primaria sul piano tecnico ha raggiunto invece un livello avanzato.

I prodotti	<p>Abbassamento del contenuto in monomero di isocianico volatile nei sistemi bi componenti poliuretanic</p> <p>Modifiche chimiche nei sistemi bicomponenti poliesteri ed epossidici</p> <p>Affermazione dei vernicianti idrodispersi, idrosolubili, in polvere</p>
Le applicazioni	<p>Diminuizione dell'applicazione a pennello</p> <p>Miglioramento delle tecniche di spruzzo manuale e automatico</p> <p>Introduzione di nuovi impianti industriali semiautomatici</p>
Le protezioni	<p>Evoluzione delle cabine di verniciatura e delle relative aspirazioni</p> <p>Evoluzione degli impianti in linea</p> <p>Nuove maschere più confortevoli</p> <p>Diversificazione dei tipi di guanti</p>
Gli ambienti	<p>Progettazione più razionale per i nuovi reparti</p> <p>Modifiche e separazioni sostanziali nei vecchi reparti</p> <p>Maggiore pianificazione nella manutenzione degli impianti</p>

Tabella 8 La prevenzione tecnica ha già ridotto il rischio allergico

Poiché infatti i meccanismi della ipersensibilità individuale riguardano composti chimici nella verniciatura, la tecnologia degli ultimi trent'anni ha consentito progressi rilevanti come risultati preventivi. La *tabella 8* riporta le evoluzioni favorevoli nella formulazione dei prodotti vernicianti, nelle tecniche di applicazione, nelle protezioni ambientali e personali, nella dedizione degli ambienti di verniciatura. Sono possibili norme e certificazioni di buona prassi, nonché una sorveglianza nella applicazione della legislazione protettiva comunitaria europea, recepita in Italia (DLgs 81/2008).

<p>Il lavoratore come persona</p>	<p>Avanzamento culturale (qualificazione scolastica)</p> <p>Maggiore coscienza del rischio (qualificazione sindacale)</p> <p>Maggiore responsabilizzazione (qualificazione imprenditoriale)</p>
<p>La sicurezza come norma durante il lavoro</p>	<p>Aumentata possibilità di quantificare e valutare il rischio ambientale</p> <p>Una legislazione orientativa europea (DLgs 626/94 e poi DLgs 81/08)</p> <p>Estensione delle strutture di vigilanza delle Regioni</p> <p>Informazione, formazione e addestramento degli operatori</p>
<p>La sorveglianza medica come strumento razionale</p>	<p>Orientamento dei soggetti predisposti costituzionalmente (susceptibilità)</p> <p>Individuazione precoce dei sintomi di allergia</p> <p>Valutazione della idoneità ai compiti assegnati</p> <p>Monitoraggio dei soggetti sospetti</p>

Tabella 9 La prevenzione individuale può ancora ridurre il rischio allergico

La tabella 9 sintetizza altri aspetti riguardanti più da vicino la persona del lavoratore, poiché anche in questo ambito si sono realizzati avanzamenti: è sicuramente aumentata la coscienza del rischio e la responsabilizzazione ai vari livelli, vi sono direttive legislative maggiormente orientate alla prevenzione sul campo e alla cultura della sicurezza sul lavoro, sono disponibili metodologie per quantificare le dispersioni di polveri e sostanze volatili.

A proposito della sorveglianza sanitaria, che in questi anni si è organizzata, è auspicabile maggiore efficienza ed efficacia nel monitoraggio medico dei casi.

L'individuazione precoce dei sensibilizzati è molto importante ai fini preventivi individuali e generali. Nessun caso sospetto deve essere trascurato, poiché l'evenienza di una sensibilizzazione immunologica non è prevedibile con certezza.

Si tenga presente che l'informazione tecnica sulla composizione dei prodotti vernicianti può essere fallace ed incompleta. Le sostanze sensibilizzanti, secondo la normativa vigente, devono essere segnalate nella scheda di sicurezza se presenti al di sopra dell'1% e segnalate in etichetta con indicazione facoltativa R43. Il che implica per il medico del lavoro e per lo specialista di allergologia professionale, la necessità di documentarsi a fondo e di non trascurare nuove ipotesi etiologiche, promuovendo

gli accertamenti specialistici anche se la scheda di prodotto è apparentemente tranquillizzante.

Bibliografia

1. Pepys j, Pickering C, Breslin B, Terry D. – Asthma due to inhaled chemical agents: tolylene diisocyanate – *Clin Allergy* (1972); 2: 225-229
2. Cirila AM, Zedda S, Nava C. – Pathologie respiratoire dans l'emploi des vernis aux isocyanates dans l'industrie des meubles – *Medichem Proceedings – Ludwigshafen* (1972) : 330-338
3. Genovese A, Spadaro G, Marone G. – The relevance of mast cells, basophils and their mediators in the pathogenesis of allergic disorders – *Seminars Clin Immunol* (1992); 4: 41-53
4. Ricci M, Rossi O, Bertoni M, Matucci A. – The importance of Th2-like cells in the pathogenesis of airway allergic inflammation – *Clin Exp Allergy* (1993); 23: 360-369
5. Ramazzini B. – *De morbis artificum diatriba, caput IX*, – Modena 1700. In *Opere*, a cura di Carnevale F et al, – Reggeto Ed – Firenze (2007)
6. Georgellis A, Lindelof B, Lundin A et al – Multiple chemical sensitivity in male painters. A controlled provocation study – *Int J Hyg Environ Health* (2003); 206: 531-538
7. Alessio L, Baruffini A, Biscaldi G, Cirila AM, et al – Patologie allergiche e irritative da guanti in ambiente sanitario e loro prevenzione (Documento di consenso)- *Atti Convegno Rischi lavorativi e patologia da guanti*, Modena 1994 – a cura di G. Franco – ed Fond Maugeri – Pavia (1995): 105-116
8. Cirila AM, Zedda S. – Patologia da prodotti vernicianti – *Med Lavoro* (1974); 65: 1-11
9. Barchino Ortiz V, Cabeza Martinez R, Leis Dosil V. – Allergic contact dermatitis from turpentine – *Allergol Immunopathol* (2008); 36: 117-119
10. Fernandez Nieto M, Quirce S, Sastre B. – Airway inflammation in occupational asthma caused by styrene – *J Allergy Clin Immunol* 2006; 117: 948-950
11. Blomqvist A, Duzakin Nysted M, et al . – Airway symptoms, immunological response and exposure in powder painting – *Int Arch Occup Environ Health* (2005); 78: 123-131
12. Cirila AM, Aresini G, Briatico G, et al – Valutazione dei criteri di diagnosi nell'asma professionale da isocianati – *Med Lavoro* (1975); 66: 5-23
13. Cirila AM, Sala C, Zedda S. – Il problema degli isocianati nell'industria. Dalla patologia al controllo del rischio – *Med Lavoro* (1978); 69: 393-412
14. Mapp CE, Beghè B, Balbani A, et al – Association between HLA genes and susceptibility to toluene diisocyanate-induced asthma – *Clin Exp Allergy* (2000); 30: 651-656
15. Innocenti A, Cirila AM, Pisati G, Mariano A. – Cross-reaction between aromatic isocyanates (TDI and MDI): a specific bronchial provocation test study – *Clin Exp Allergy* (1988); 18: 323-329
16. Vandenplas O, Cartier A, Lesage J, et al – Occupational asthma caused by a prepolymer, but not the monomer of toluene diisocyanate (TDI) – *J All Clin Immunol* (1992); 89: 1183-88
17. Cirila AM, Baruffini A, Moscato G et al – Nosologia negli anni ottanta dell'asma da isocianati nell'industria del legno – *Atti Conv Infortuni e malattie professionali nel settore del legno e del mobile*, Siena (1983) – ed Provincia Siena: 376-390

18. Pisati G, Baruffini A, Bernabeo F, et al – Rechallenge subjects with occupational asthma due to toluene diisocyanate (TDI) after long-term removal from exposure – *Int Arch Occup Environ Health* (2007); 80: 298-305
19. Kanerva L, Keskinen H, Autio P, et al – Occupational respiratory and skin sensitization caused by polyfunctional aziridine hardener – *Clin Exp Allergy* (1995); 25: 432-439
20. Cirila AM – Rischi e, patologia e prevenzione nella applicazione industriale di vernici a polvere – *Verniciatura Industriale* (1982); 176: 364-369
21. Links I, Vanderjagt K, Christofer M. – Occupational exposure during application and removal of antifouling paints – *Ann Occup Hyg* (2007); 51: 207-218
22. Chipinda I, Hettick J, Sinoy R. – Zinc diethyldithiocarbamate allergenicity: potential haptization mechanisms – *Contact Derma* (2008); 59: 78-89
23. Andersson T– Occupational allergic dermatitis from a triazine – *Contact Derm* (1997); 36: 277-273
24. Forte G, Petrucci F, Bocca B. – Metal allergens of growing significance. Epidemiology, immunotoxicology, strategies for testing and prevention – *Inflamm Allergy Drug Targets* (2008); 7: 145-162
25. Fischer T, Behlin S, Edling C, et al – Skin diseases and contact sensitivity in house painters using water based paints, glues and putties – *Contact Derm* (1995); 32: 39-45
26. Coach J, Robertson A, Burge P. – Occupational asthma due to triglycidyl isocyanurate (TGIC) – *Allergy* (1998); 43: 218-219
27. McFadden JP, Rycroft RJ – Occupational contact dermatitis from triglycidylisocyanurate in a powder sprayer – *Contact Derm* (1993); 28: 251-52

Esplosione ed incendio nell'attività di verniciatura

R. Tommasini*

*Politecnico di Torino - Dipartimento di Ingegneria Elettrica
Segretario SC CEI 31j – Classificazione dei luoghi con pericolo di esplosione*

Riassunto. In generale, in tutti i luoghi ove sono trattate sostanze pericolose, gli impianti devono essere realizzati e mantenuti in modo da ridurre al minimo la probabilità di un'emissione pericolosa. Tuttavia, non sempre ciò è sufficiente ad escludere la possibilità che nell'ambiente si formi un'atmosfera potenzialmente esplosiva: in particolare, nei processi di verniciatura, la presenza di atmosfera esplosiva è un evento che non può essere generalmente evitato, in quanto legato al processo stesso, ma che può essere controllato in modo da minimizzare il rischio.

Nella presente memoria, sulla base della vigente normativa di sicurezza, sono indicati gli elementi fondamentali per determinare la "Classificazione delle zone con pericolo di esplosione" che costituisce il primo fondamentale passo per la realizzazione e la gestione in sicurezza dell'impianto di verniciatura.

Parole chiave: verniciatura; esplosione; classificazione zone pericolose; sicurezza elettrica.

Introduzione

Nei processi di verniciatura, la presenza di atmosfera esplosiva è un evento che non può essere generalmente evitato, in quanto legato al processo stesso, ma che può essere controllato in modo da minimizzare il rischio. Ad esempio, producono una nebbia potenzialmente pericolosa le operazioni di spruzzatura di vernici con solventi infiammabili. Analogamente, può produrre un'atmosfera esplosiva la fase di evaporazione del solvente dal componente verniciato, durante e dopo l'operazione di verniciatura. Si devono inoltre considerare le anomalie del processo prevedibili, quali, ad es. eventuali dispersioni di vernice o solvente infiammabile dal sistema di contenimento.

Anche gli impianti di verniciatura a polvere, non trattati nella presente breve memoria, presentano pericoli di esplosione: la resina di cui è costituita la polvere è

* Telefono: 011 5647130 Fax: 011 5647199
Indirizzo: C.so Duca degli Abruzzi, 24 – 10129 Torino
E-mail: riccardo.tommasini@polito.it

infatti una sostanza organica combustibile che, miscelata all'aria, può produrre atmosfere potenzialmente esplosive.

In tutti questi casi ha fondamentale rilevanza il sistema di ventilazione adottato, che, unito alla valutazione delle emissioni prevedibili, permette di determinare l'estensione delle zone potenzialmente pericolose, all'interno delle quali devono essere adottate particolari precauzioni di sicurezza.

Tale analisi costituisce la "*Classificazione delle zone con pericolo di esplosione*" che è il primo fondamentale passo per la realizzazione e la gestione in sicurezza dell'impianto di verniciatura.

Zone pericolose

In generale, in tutti i luoghi ove vengono trattate sostanze pericolose, gli impianti devono essere realizzati e mantenuti in modo da ridurre al minimo la probabilità di un'emissione pericolosa. Tuttavia, non sempre ciò è sufficiente ad escludere la possibilità che nell'ambiente si formi un'atmosfera potenzialmente esplosiva: in tal caso devono essere adottate misure protettive, ad esempio adeguate costruzioni elettriche, idonee ad evitare l'innescò dell'atmosfera esplosiva nei limiti di una probabilità ritenuta accettabile.

La tipologia delle costruzioni, elettriche e non elettriche, da adottare, dipende dalla probabilità di presenza dell'atmosfera esplosiva: in situazioni in cui vi sia un'alta probabilità di presenza di atmosfera esplosiva ci si affida all'uso di costruzioni che hanno una bassa probabilità di essere sorgente di accensione. Per contro, dove la probabilità che sia presente un'atmosfera esplosiva è ridotta, si possono impiegare costruzioni realizzate secondo criteri meno severi.

La classificazione dei luoghi ha l'obiettivo di identificare e delimitare le zone ove può formarsi un'atmosfera esplosiva, assegnando a ciascuna di esse una probabilità maggiore o minore di esistenza e di permanenza dell'atmosfera esplosiva stessa. La classificazione così effettuata facilita la corretta scelta ed installazione degli apparecchi e degli impianti da utilizzarsi con sicurezza in ciascuna zona.

La norma CEI EN 60079-10 identifica tre tipi di zone:

- Zona 0: dove l'atmosfera esplosiva è presente continuamente o per lunghi periodi;
- Zona 1: dove è possibile sia presente l'atmosfera esplosiva durante il funzionamento normale;
- Zona 2: dove non è presente l'atmosfera esplosiva durante il funzionamento normale o, se ciò avviene, è presente poco frequentemente e per brevi periodi.

La norma generale, contenente i principi fondamentali sulla prevenzione e la protezione dall'esplosione è la norma UNI EN 1127-1 "*Atmosfere esplosive – Prevenzione dell'esplosione e protezione contro l'esplosione – Concetti fondamentali e metodologia*" (2001) (1).

L'estensione e la tipologia delle zone, sono determinate tramite la procedura di classificazione illustrata nelle norme internazionali del Comitato Tecnico 31 IEC (International Electrotechnical Commission). In particolare, la Norma di riferimento per la classificazione è la Norma CEI EN 60079-10 (CEI 31-30) "*Costruzioni elettriche per atmosfere esplosive per la presenza di gas - Parte 10 : Classificazione dei luoghi pericolosi*" (II ed. 2004).

Il Comitato Elettrotecnico Italiano (CEI) ha inoltre redatto una utile guida all'applicazione di tale Norma: la Guida CEI 31-35 "*Costruzioni elettriche per atmosfere esplosive per la presenza di gas – Guida alla classificazione dei luoghi pericolosi*" (III ed. 2007).

La metodologia di classificazione indicata nella Norma EN 60079-10 e nella guida CEI 31-35 non è, concettualmente, di difficile applicazione. Tuttavia i calcoli da svolgere sono spesso assai laboriosi e, in qualche misura, obbligano il tecnico a calarsi in una materia, la fluidodinamica, che non fa parte del normale bagaglio di conoscenze del progettista elettrico. Ciò si traduce, per gli utenti non esperti, in un'oggettiva difficoltà a effettuare la classificazione dei luoghi.

Nel caso dei processi di verniciatura all'interno di cabine, si può tuttavia fare riferimento alle prescrizioni specifiche contenute nella Norma UNI EN 12215 "*Impianti di verniciatura – cabine di verniciatura per l'applicazione di prodotti vernicianti liquidi – Requisiti di sicurezza*" (2005) (2). In tale Norma la procedura di classificazione dei luoghi è eseguita in modo semplificato, in considerazione delle semplici caratteristiche dei locali in questione.

Metodologia di classificazione dei luoghi

Nel seguito è brevemente illustrata la metodologia di classificazione dei luoghi indicata dalla Norma EN 60079-10 (3) e dalla Guida CEI 31-35 (4).

Per procedere alla classificazione dei luoghi occorre, innanzi tutto, determinare il **grado delle emissioni** (SE). Le emissioni sono classificate dalla norma CEI EN 60079-10, come indicato in tabella 1. Ad esempio, l'emissione da un recipiente di vernice o solvente, aperto, costituisce una tipica emissione di *grado continuo*. L'emissione periodica di vernice nebulizzata dall'ugello di un sistema automatico di verniciatura spray, costituisce un'emissione di *primo grado*. Infine, l'emissione, anomala, dovuta ad un guasto del sistema di contenimento dei prodotti vernicianti (ad esempio l'allentamento di una giunzione in una tubazione) costituisce una emissione di *secondo grado*.

Grado emissione	Definizione
Continuo	Emissione continua o che può avvenire per lunghi periodi;
Primo grado	Emissione che può avvenire periodicamente od occasionalmente durante il funzionamento normale;
Secondo grado	Emissione che non è prevista durante il funzionamento normale e che se avviene è possibile solo poco frequentemente e per brevi periodi.

Tabella 3 Grado delle emissioni

In secondo luogo occorre analizzare la ventilazione (artificiale o naturale) presente nel locale, considerando:

- **La disponibilità della ventilazione**, (buona, adeguata o scarsa) in base alle caratteristiche di continuità del servizio che il sistema può offrire;
- **Il grado della ventilazione**, (alto medio o basso) in base alle capacità del sistema di ventilazione di diluire il gas emesso dalla sorgente di emissione. In pratica tale valutazione è effettuata calcolando la concentrazione media di gas nel “campo lontano”, cioè nell’ambiente ad una distanza sufficientemente lontana dalla sorgente di emissione.

Una volta determinato grado dell’emissione, disponibilità e grado della ventilazione è possibile ricavare la classificazione della zona dalla tabella 2, riportata nel seguito.

Grado Emissione	Grado della ventilazione						
	Alto			Medio		Basso	
	Disponibilità della ventilazione						
	Buona	Adeguata	Scarsa	Buona	Adeguata	Scarsa	Buona, Adeguata o Scarsa
Continuo	Zona 0 NE (1)	Zona 0 NE (1) + Zona 2 (3)	Zona 0 NE (1) + Zona 1 (3)	Zona 0	Zona 0 + Zona 2 (3)	Zona 0 + Zona 1 (3)	Zona 0 (6)
Primo	Zona 1 NE (1)	Zona 1 NE (1) + Zona 2 (3)	Zona 1 NE (1) + Zona 2 (3)	Zona 1	Zona 1 + Zona 2 (3)	Zona 1 + Zona 2 (3)	Zona 1 o Zona 0 (2)
Secondo	Zona 2 NE (1)	Zona 2 NE (1) (4)	Zona 2 NE (1) + Zona 2 (4)	Zona 2	Zona 2 (4)	Zona 2 (4)	Zona 1 e anche Zona 0 (2)

"+" significa "circondata da".

- (1) Zona 0 NE, 1 NE o 2 NE indicano una zona teorica dove, nelle condizioni stabilite, l'estensione è trascurabile (zona non pericolosa ai fini della classificazione dei luoghi).
- (2) E' zona 0 se la ventilazione è così debole e l'emissione è tale che un'atmosfera esplosiva esiste praticamente in continuazione (cioè si è vicini ad una situazione di assenza di ventilazione).
- (3) L'estensione della zona è determinata con la ventilazione residua presente nei periodi di tempo in cui viene a mancare la ventilazione assunta; (quando il grado della ventilazione è "Alto" la zona potrebbe essere di estensione trascurabile).
- (4) Quando siano prevedibili emissioni di secondo grado nei periodi di tempo in cui viene a mancare la ventilazione assunta, oltre alla zona 2 determinata con la ventilazione assunta, deve esserne prevista un'altra determinata considerando la ventilazione residua.
- (5) Quando la disponibilità della ventilazione scelta è BUONA esiste un solo tipo di zona.

Tabella 2 Influenza della ventilazione sui tipi di zone (tab. B1 EN 60079-10)

Ad esempio, con emissione di secondo grado, grado della ventilazione medio e disponibilità della ventilazione adeguata, il tipo della zona pericolosa risulterà *Zona 2*.

Oltre a classificare il tipo di zona (zona 0, 1 o 2) occorre però anche determinare l'estensione ed, eventualmente, la forma della zona stessa.

In generale, si può assumere che la zona pericolosa interessi tutto l'ambiente quando la concentrazione media ambientale del gas sia superiore ad una determinata soglia. In caso contrario, la zona pericolosa si estende solo ad una zona nell'intorno dalla sorgente di emissione. La dimensione di tale zona può essere determinata in base alle caratteristiche dell'emissione e della ventilazione, utilizzando le relazioni

indicate dalla Guida CEI 31-35, oppure utilizzando le estensioni previste da norme specifiche, quali la UNI EN 12215.

Infine, quando il volume di atmosfera pericolosa risulta molto piccolo, tale per cui gli effetti di una sua esplosione siano da considerare trascurabili, si assume che la zona sia "non pericolosa" (zona NE): in questo caso si possono installare nel locale impianti elettrici di tipo ordinario.

Pericolo di esplosione e incendio

Le cause che possono produrre un'esplosione o un incendio in un processo di verniciatura, sono molteplici.

Il pericolo di incendio può essere generato da:

- innesco di depositi di vernice infiammabile all'interno della cabina di verniciatura, dei condotti di aerazione o nelle unità di filtraggio;
- innesco di vernice o di solvente infiammabili presenti all'interno della cabina in seguito a perdite dal sistema di contenimento;
- innesco di strofinacci intrisi di solvente;
- autoinnesco causato da reazioni chimiche tra diversi composti vernicianti o solventi;
- innesco del cono di spruzzatura.

La formazione di atmosfera esplosiva è tipicamente legata a:

- emissione di vapori di solvente dal componente verniciato durante e dopo la verniciatura, in particolare nella fase di passivazione;
- emissioni di gas o vapori di combustibili dal sistema di riscaldamento;
- emissione di vapori da diluenti o solventi in seguito a perdite dal sistema di contenimento;
- emissione di vapori da diluenti o solventi utilizzati per la pulizia;
- emissione di vapori dal sistema di ricircolo dei solventi nei processi di verniciatura automatica.

Le sorgenti di innesco sono tipicamente costituite da:

- anomalie di apparati elettrici (che producano archi elettrici o superfici calde);
- anomalie di sistemi meccanici (ad es. scintille meccaniche o surriscaldamento da attrito di ventilatori, trasportatori etc.);
- operazioni di manutenzione (che prevedano per es. taglio, abrasione o saldatura);
- scariche elettrostatiche prodotte da un anomalo accumulo di carica durante il processo di verniciatura oppure legate al sistema di verniciatura stesso, di tipo elettrostatico.

Ventilazione

Il sistema di ventilazione installato in corrispondenza delle postazioni di verniciatura è fondamentale sia ai fini della salute del personale (negli impianti presidiati) sia ai fini del mantenimento della diluizione dell'atmosfera potenzialmente esplosiva al di sotto dei limiti pericolosi (LEL – Lower Explosive Limit). In particolare, quando l'applicazione della vernice è effettuata manualmente da un operatore, è indispensabile che:

- la direzione del flusso d'aria sia tale da non sottoporre l'operatore all'inalazione del vapore di solvente contenuto nella vernice. Se l'operatore deve muoversi nell'intorno del componente da verniciare il flusso d'aria deve essere verticale, diretto dall'alto verso il basso;
- al fine di evitare turbolenze, la dimensione della cabina di verniciatura deve essere proporzionata alle dimensioni del pezzo da verniciare. In generale, si raccomanda che la dimensione della cabina non superi di un metro il maggiore dei componenti da verniciare, per tutto il suo intorno.

La velocità dell'aria all'interno della cabina deve essere non inferiore a 0,3 m/s per le cabine chiuse o aperte superiormente e di 0,5m/s per le cabine aperte frontalmente.

In ogni caso, nella cabina deve essere previsto un sistema automatico di monitoraggio della concentrazione di vapore del solvente al fine di rilevare l'eventuale superamento delle soglie di tossicità e di pericolosità al fine della formazione di atmosfere esplosive.

Il corretto funzionamento del sistema di ventilazione deve essere inoltre verificato automaticamente in modo continuo: in caso di riduzione delle prestazioni del sistema di ventilazione deve azionarsi un allarme visivo e sonoro e deve automaticamente interrompersi il processo di verniciatura e l'eventuale riscaldamento, mentre deve continuare a funzionare il sistema di ventilazione.

Misure di sicurezza contro l'esplosione e l'incendio

Le cabine di verniciatura devono, in ogni caso, essere equipaggiate con un sistema di estinzione dell'incendio, manuale o automatico, quest'ultimo obbligatorio nelle cabine di tipo automatico.

In caso di incendio, sia la ventilazione sia il processo di verniciatura devono interrompersi immediatamente. Per evitare una rapida propagazione dell'incendio, i materiali costituenti la cabina devono essere realizzati conformemente a quanto prescritto dalla Norma UNI 9177 "Classificazione di reazione al fuoco dei prodotti combustibili".

Al fine di ridurre il rischio di esplosione, la concentrazione di sostanze infiammabili nell'atmosfera della cabina deve essere mantenuta al di sotto del 25% del LEL nelle cabine con operatore e del 50% del LEL nelle cabine automatiche.

La concentrazione di sostanze infiammabili, in percentuale del LEL, (C_{LEL}) può essere calcolata in modo semplificato e approssimato con le seguenti relazioni:

$$C_{LEL} = \frac{C \cdot 100}{LEL}$$

$$C = \frac{M_{\max} \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{Q_{\min}}$$

dove:

C_{LEL}	Valore calcolato della massima concentrazione di solvente presente, in percentuale del LEL	[%]
C	Concentrazione media di solvente infiammabile in aria	[g/m ³]
LEL	Limite inferiore di esplosibilità del solvente o della miscela di solventi. Se non è noto il LEL della miscela si può assumere il minore tra i valori del LEL dei componenti della miscela. In assenza di indicazioni si può assumere 40 g/m ³	[g/m ³]
M_{\max}	Massima portata, in massa, di vernice spruzzata per ora	[g/h]
k_1	Percentuale in massa di solvente contenuto nella vernice, nelle condizioni di applicazione	[%]
k_2	Percentuale stimata del solvente che evapora nella cabina	[%]
k_3	Fattore di sicurezza che tiene in conto la disomogeneità della concentrazione, in particolare nella zona tra l'ugello di emissione della vernice ed il componente verniciato e in prossimità del componente stesso	
Q_{\min}	Minima portata di aria nella cabina	[m ³ /h]

Nel seguito è riportato un esempio di calcolo della massima concentrazione di solvente in una cabina di verniciatura avente le seguenti caratteristiche:

larghezza (w):	4 m
lunghezza (l):	8 m
velocità media dell'aria (v):	0,35 m/s
portata di vernice (M_{\max}):	20 000 g/h
LEL:	40 g/m ³
contenuto di solvente (k_1):	85% (0,85)
frazione evaporata (k_2):	80% (0,80)
fattore di sicurezza (k_3):	3

La portata d'aria minima all'interno della cabina (Q_{\min}) vale:

$$Q_{\min} = v \cdot w \cdot l = 0,35 \text{ m/s} \cdot 4 \text{ m} \cdot 8 \text{ m} \cdot 3600 \text{ s/h} = 40\,320 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$C = \frac{20000 \cdot 0,85 \cdot 0,8 \cdot 3}{40320} = 1,01 \text{ g/m}^3$$

$$C_{LEL} = \frac{1,01 \cdot 100}{40} = 2,53\%$$

Sulla base del valore di C_{LEL} così calcolato, le zone pericolose all'interno ed in prossimità delle aperture della cabina, si definiscono come segue:

- se $C_{LEL} < 25\%$ l'interno della cabina è classificato Zona 2. La zona 2 si estende inoltre all'esterno della cabina fino a 1 m dalle aperture permanenti ;
- se C_{LEL} è compreso tra 25% e 50% l'interno della cabina è classificato Zona 1. La zona che si estende all'esterno della cabina fino a 1 m dalle aperture permanenti è Zona 2.
-

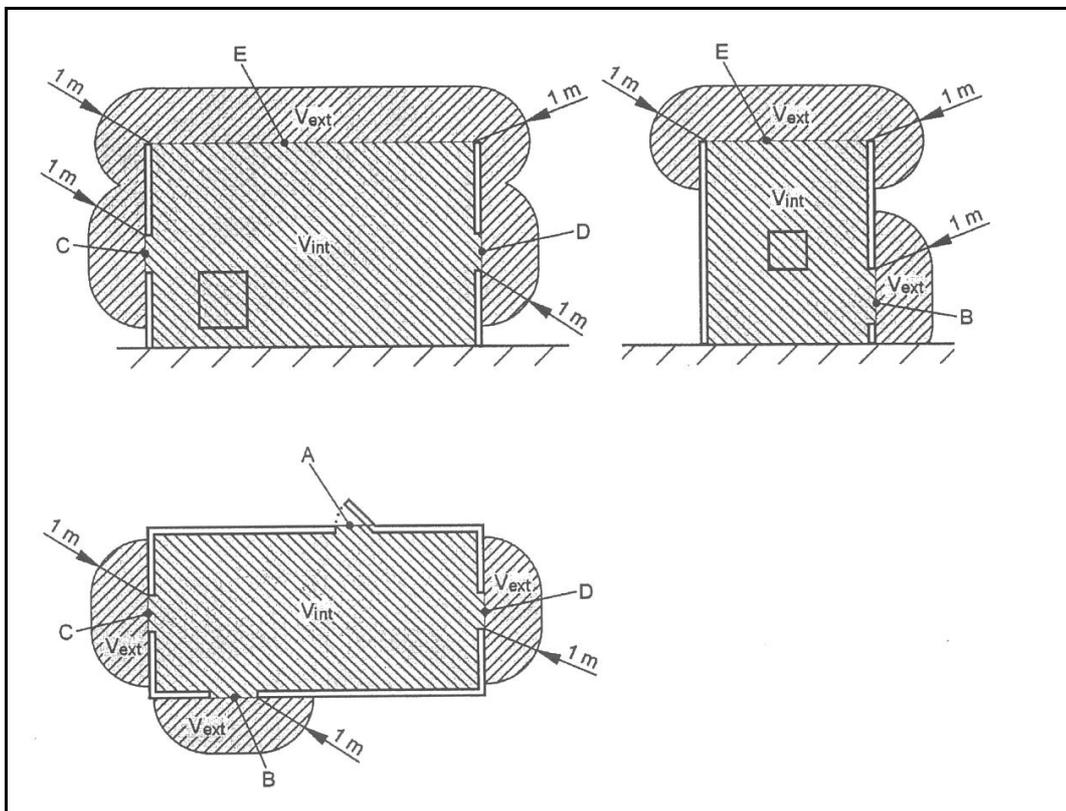


Figura 1 Classificazione in zone di una tipica cabina di verniciatura

In figura 1 è illustrato un esempio di classificazione, con l'indicazione delle zone interne ed esterne alla cabina. Si consideri in tale esempio quanto segue:

A	è un'apertura non permanente (ed esempio una porta);
B, C, D	sono aperture permanenti;
E	è un'apertura permanente (ad es. filtro).
V_{int}	è il volume interno alla cabina, compresi i condotti per l'uscita ed il ricircolo dell'aria. La classificazione di tale zona vale: <ul style="list-style-type: none">– zona 1 se la concentrazione C_{LEL} della sostanza infiammabile è compresa tra 25% e 50% del LEL;– zona 2 se la concentrazione C_{LEL} della sostanza infiammabile è inferiore a 25% del LEL.
V_{ext}	è il volume esterno alla cabina, in corrispondenza delle aperture permanenti, la classificazione di tale zona è zona 2.

Conclusioni

La classificazione delle zone nell'intorno delle postazioni di verniciatura, siano esse cabine automatiche o manuali, è una delle valutazioni essenziali che devono essere condotte sull'impianto ai fini di minimizzare il rischio di esplosione.

L'estensione e la tipologia delle zone è intrinsecamente legata alle caratteristiche della ventilazione presente ed ai suoi sistemi di controllo.

All'interno delle zone classificate devono essere installate solamente le apparecchiature elettriche e non elettriche indispensabili al funzionamento dell'impianto: tali apparecchiature devono in ogni caso essere costruite in modo da escludere la possibilità di un innesco dell'atmosfera esplosiva presente, o che potrebbe essere presente in caso di prevedibili malfunzionamenti dell'impianto stesso.

Bibliografia

1. Norma UNI EN 1127-1 "Atmosfere esplosive – Prevenzione dell'esplosione e protezione contro l'esplosione – Concetti fondamentali e metodologia" (2001).
2. Norma UNI EN 12215 "Impianti di verniciatura – cabine di verniciatura per l'applicazione di prodotti vernicianti liquidi – Requisiti di sicurezza" (2005)
3. Norma CEI EN 60079-10 (CEI 31-30) "Costruzioni elettriche per atmosfere esplosive per la presenza di gas - Parte 10 : Classificazione dei luoghi pericolosi" (2004).
4. Guida CEI 31-35 "Costruzioni elettriche per atmosfere esplosive per la presenza di gas – Guida alla classificazione dei luoghi pericolosi" (2007).

Esposizione a polveri: i risultati dello studio PPTP-Verniciatura

L. Galli^{a*}, P.E. Cirila^b, E. Antoniazzi^a, D. Pavesi^a, A.M. Firmi^c, F. Nolli^c,
R. Bottazzi^c, D. Cauzzi^c, M. Valcarengi^c, A.M. Cirila^a

^aUnità Operativa Ospedaliera di Medicina del Lavoro – A.O. «Istituti Ospitalieri di Cremona»

^b Centro di Riferimento PPTP Clinica del Lavoro «Luigi Devoto», Fondazione (I.R.C.C.S.) «Ospedale Maggiore Policlinico, Mangiagalli, Regina Elena» e Università degli Studi, Milano

^c Servizio Prevenzione Sicurezza Ambienti Lavoro (SPSAL), Dipartimento di Prevenzione – ASL della Provincia di Cremona

Riassunto. Nell'ambito dello studio PPTP-Verniciatura della Regione Lombardia (Progetto Prevenzione Tumori Professionali nelle Attività di Verniciatura), sono state effettuate indagini di monitoraggio ambientale al fine di caratterizzare l'esposizione professionale a particolato aerodisperso nelle attività di verniciatura con tecnica a polvere. Sono state incluse nello studio tutte le 12 aziende che effettuano lavorazioni utilizzando prodotti vernicianti in polvere nella provincia di Cremona (verniciatura di metallo). Essendo risultate dalla fase di mappatura delle attività come lavorazioni continue, l'impostazione generale ha previsto la verifica di ogni singolo assetto espositivo. In particolare, il protocollo ha previsto l'esecuzione di monitoraggio ambientale con determinazione del particolato in frazione inalabile e respirabile. Sono stati condotte misure personali sugli operatori addetti alla rifinitura manuale del pezzo con pistola erogatrice (esposizione diretta) e misure in postazione fissa nella zona di carico/scarico pezzi (esposizione indiretta). Per ogni situazione sono state raccolte in forma standardizzata informazioni sulla lavorazione e sull'eventuale presenza di sintomatologia irritativa negli addetti. Dal punto di vista ambientale, lo studio ha rivelato livelli espositivi molto variabili, senza un legame con la dimensione della cabina o i quantitativi di prodotto utilizzati. L'attenta valutazione di ogni situazione appare dunque una necessità al fine di potere impostare gli interventi preventivi più opportuni, valorizzando quelli di carattere collettivo e procedurale.

Parole chiave: polvere; verniciatura; esposizione; monitoraggio ambientale.

Introduzione

* Telefono: 0372 405433 Fax: 0372 405656
Indirizzo: Largo Priori, 1 – 26100 Cremona
E-mail: med.lav.aioc@e-cremona.it

Tra le attività di verniciatura meritano una particolare attenzione quelle in cui sono impiegati prodotti in polvere, che vengono ampiamente utilizzati per il rivestimento di superfici metalliche. Durante queste attività, sia nelle fasi di applicazione sia nell'ambiente di lavoro non segregato in generale (soprattutto nella zona di carico/scarico pezzi), è possibile che i lavoratori abbiano un'esposizione a particolato aerodisperso che può risultare di rilievo al fine della tutela della salute.

In effetti, a parte i possibili effetti sensibilizzanti (es. polveri poliesteri con induritore triglicidiliscianurato), un ambiente polveroso può portare a irritazione della cute, delle congiuntive e delle vie respiratorie, con conseguenze acute e croniche (rossore, tosse, difficoltà respiratoria, ecc.). In particolare, l'apparato respiratorio, per la grande estensione della sua superficie deputata agli scambi respiratori (estesa circa 20 metri quadrati a fine inspirazione), viene esposto anche all'azione potenzialmente dannose di sostanze presenti nell'aria inspirata. Anatomicamente l'albero bronchiale è formato da una serie successiva di condotti che dalla trachea si dividono in sequenza dai bronchi principali e segmentari, ai bronchioli terminali e respiratori fino all'acino polmonare, formato dai dotti e dai sacchi alveolari in cui si aprono gli alveoli. La mucosa bronchiale è rivestita da epitelio ciliato colonnare a struttura pseudo stratificata ricoperto da un sottile velo di fluido mucoso; come tipologia cellulare l'epitelio comprende cellule ciliate, secretorie, immunoreattive (linfociti e mastociti) e neuroendocrine. Invece l'unità funzionale del polmonare, formata dai bronchioli respiratori, dai dotti alveolari e dagli alveoli come tipologia cellulare è costituita dalle cellule alveolari di tipo I, piccole cellule epiteliali appiattite che rivestono l'alveolo per il 95% , e dalle cellule alveolari di tipo II, a struttura cuboide, con la funzione di secernere il surfactante, un tensioattivo di superficie, oltre che di mantenere l'epitelio alveolare attraverso una differenziazione in pneumociti del tipo I; sono presenti inoltre molte cellule mobili immunocompetenti (linfociti, macrofagi alveolari, granulociti).

La quantità di aria inalata giornalmente è nell'ordine di 7-10 m³ e può contenere in sospensione molte impurità potenzialmente dannose. Il tratto respiratorio superiore (naso e laringe) insieme al tratto bronchiale è strutturato in modo tale da svolgere una efficace azione di filtro impedendo la progressione ulteriore dell'eventuale materiale particolato inalato. I meccanismi di cattura delle particelle inalate sono tre: la sedimentazione gravitazionale, proporzionale alla densità ed al diametro del particolato sospeso, l'impatto inerziale che subentra quando la corrente aerea cambia direzione a livello delle segmentazioni bronchiali e le particelle, che invece tendono a mantenere la direzione originale, impattano la superficie, arrestandosi e la diffusione grazie ai movimenti browniani dell'aria inspirata. Le particelle di dimensioni maggiori (> 20 micron) sono trattenute per sedimentazione e filtrazione dalla mucosa nasale, dell'orofaringe e della laringe; quelle di dimensioni comprese tra i 20 ed i 5 micron si depositano per gravità e per impatto lungo l'albero tracheobronchiale, quelle di diametro inferiore ai 5 micron possono arrivare fino agli alveoli. Le particelle sedimentate ed impattate sulla mucosa tracheobronchiale sono poi eliminate dalla clearance muco ciliare, uno dei più efficienti mezzi per l'eliminazione del particolato inalato. Il muco tracheobronchiale è il prodotto delle ghiandole sottomucose e delle secrezioni delle cellule dell'epitelio ed essendo

costituito oltre che di una parte acquosa nella quale fluttuano liberamente le cilia epiteliale anche di una vischiosa (gel) in grado di inglobare e trattenere il particolato che può così essere sospinto verso l'esterno dal movimento delle cilia. Altro efficace meccanismo di difesa è il riflesso della tosse che svolge una clearance di tipo meccanico dell'apparato respiratorio: la tosse genera un flusso aereo che permette l'espulsione del muco dalle pareti delle vie aeree insieme alle eventuali particelle da esso conglobate.

Le polveri inorganiche che possono superare i meccanismi di difesa dell'apparato respiratorio ed in particolar modo la frazione respirabile (cioè quella frazione di polvere totale inalabile che arriva fino alle vie respiratorie non cigliate) possono determinare quadri infiammatori acuti e/o cronici sia della parete (bronchite, polmonite), sia dell'interstizio polmonare (patologia interstiziale cronica granulomatosa, fibrosi polmonare diffusa). I diversi tipi di reattività polmonare sono in relazione alla natura ed alle caratteristiche chimico-fisiche dell'inquinante inalato, dalla reattività del soggetto, dalle condizioni di esposizione, dall'efficienza nei meccanismi di difesa dell'apparato respiratorio.

Le modalità con le quali un ciclo di verniciatura a polveri viene condotto e le dimensioni in genere poco inalabili delle particelle comportano spesso ridotte possibilità di contaminazione respiratoria, ma il rischio non può essere escluso a priori. Di fatto, non esistono garanzie sull'aspetto dimensionale che, aldilà delle specifiche tecniche del fornitore (quando presenti), è fortemente influenzato dalle condizioni di applicazione (es. umidità, presenza di polveri di recupero, ecc.). Poco o nulla è poi dato di sapere agevolmente sulle sostanze che costituiscono il prodotto verniciante, che nell'esperienza condotta non sono mai risultate indicate nelle schede di sicurezza.

Indagini di monitoraggio

Disegno Generale

Nell'ambito dello Studio PPTP-Verniciatura (Progetto Prevenzione Tumori Professionali nelle Attività di Verniciatura), della Regione Lombardia è stata impostata una campagna di indagini al fine di valutare gli attuali livelli espositivi a particolato aerodisperso durante le attività di verniciatura a polvere.

Dall'integrazione dei dati provenienti dal database integrato INAIL-ISPEL con la memoria storica dell'ASL sono state individuate e catalogate, mediante sopralluogo con ausilio di scheda mirata (tecniche, prodotti vernicianti e loro componenti, impianti d'aspirazione, ecc.), tutte le oltre 180 realtà produttive del settore verniciatura presenti nella provincia di Cremona. Dall'attenta analisi dei dati raccolti si è così giunti ad individuare tutte le 12 aziende che utilizzano prodotti vernicianti in polvere (verniciatura di metalli). Essendo risultate dalla fase di mappatura delle attività come lavorazioni continue, l'impostazione generale ha previsto la verifica di ogni singolo assetto espositivo. In particolare, il protocollo ha previsto l'esecuzione di monitoraggio ambientale con determinazione del particolato in frazione inalabile (porzione di polvere aerodispersa che riesce ad entrare nelle vie respiratorie) e respirabile (porzione di

polvere aerodispersa che riesce ad entrare nelle vie respiratorie ed a raggiungere le vie respiratorie profonde).

Soggetti

Le aziende oggetto dell'indagine sono tutte di piccole dimensioni che effettuano verniciatura a polvere di manufatti in metallo; tutte sono dotate di cabina di verniciatura per verniciatura elettrostatica a polvere con sistema di recupero e filtrazione delle polveri. Gli operatori addetti a tale tipologia di verniciatura variano da 1 ad un massimo di 6 e sono forniti di adeguati dispositivi di protezione individuale (maschera con filtri, guanti, occhiali, tute monouso); in una delle aziende l'operatore addetto dispone di maschera integrale con sistema di respirazione a captazione di aria ambiente esterna.

In una sola azienda la verniciatura a polvere è totalmente manuale ed effettuata da 1 operatore (il titolare) mentre in tutte le altre l'addetto effettua o il solo ritocco finale o il trattamento preliminare di base, mentre la verniciatura completa viene realizzata in modo automatizzato in tunnel di verniciatura o in cabina chiusa.

Sulla base delle informazioni acquisite sono stati selezionati, per ciascuna realtà produttiva, i lavoratori addetti alla lavorazione specifica con possibile esposizione diretta (operatori addetti alla rifinitura manuale del pezzo con pistola erogatrice), ed i lavoratori impegnati in altre lavorazioni, qualora la postazione di lavoro evidenziasse la possibilità di un'esposizione indiretta (carico/scarico pezzi).

Nel complesso sono stati oggetto di monitoraggio personale 18 lavoratori direttamente esposti, tutti di sesso maschile, con età compresa tra i 29 ed i 57 anni ed anzianità lavorativa da 7 mesi a 31 anni. I soggetti coinvolti sono stati informati circa le finalità ed i metodi dell'indagine.

Protocollo individuale

L'indagine è stata condotta attraverso un piano di monitoraggio ambientale (campionatori personali e centro ambiente) nel corso dell'anno 2007.

Ogni soggetto direttamente esposto è stato oggetto di monitoraggio ambientale personale; inoltre è stato associato, nello stesso periodo temporale, anche un monitoraggio in postazione fissa per valutare i livelli espositivi diffusi nell'area di lavoro limitrofa dove si svolgono le attività di supporto (carico pezzi, scarico pezzi, ecc.).

I monitoraggi ambientali sono stati effettuati con l'ausilio di campionatori personali SKC, posti all'altezza delle vie respiratorie. Per ogni punto di campionamento sono state determinate le frazioni inalabili (mediante selettore IOM flusso 2 l/min) e respirabili (mediante selettore Dorr-Oliver con ciclone in nylon, flusso 1,7 l/min). I campionamenti sono stati effettuati per un intervallo temporale di 70-155 minuti durante le operazioni di verniciatura, con membrane filtranti in estere misto di cellulosa di 25 mm di diametro con porosità 0,8 µm. La determinazione analitiche quantitative sono state effettuate con metodo gravimetrico sulle membrane condizionate prima e dopo il prelievo (Box Activa Climatic a temperatura ed umidità costante per 24 ore) e pesate con bilancia di precisione alla quinta cifra decimale. La differenza in peso rapportata al volume di aria espirata ha permesso il calcolo della

polverosità in mg/m³. Il limite di rilevabilità del metodo è di 0,03 mg/m³ ed il Coefficiente di Variazione è pari allo 0,2%.

Ogni lavoratore coinvolto è stato intervistato da parte di un operatore sanitario, con l'ausilio di questionario standardizzato mirato alla definizione di anamnesi lavorativa, fisiologica e sintomatologica.

Risultati

Dal questionario anamnestico somministrato ai 18 lavoratori direttamente esposti sui quali è stata effettuata l'indagine (di cui 5 moderati fumatori) non sono emersi disturbi soggettivi a carico di capo, gola, occhi, cute, apparato respiratorio.

I risultati delle indagini ambientali sono riportati nella Tabella 1 (in forma dettagliata per azienda) e nella Tabella 2 (principali elaborazioni statistiche), sempre suddivisi per postazione di campionamento.

Nessuna correlazione è stata riscontrata tra i livelli di polverosità e le dimensioni della cabina o i quantitativi di prodotto verniciante utilizzati durante la giornata lavorativa.

La frazione respirabile risulta essere compresa tra il 6% ed il 78% del particolato inalabile, con una variabilità interaziendale consistente. Una correlazione negativa si osserva tra l'entità dei livelli di polverosità inalabile e la percentuale di particolato inalabile che rientra nella frazione respirabile: più aumentano i livelli di polveri inalabili, minore è la percentuale di frazione respirabile.

Azienda	Esposizione diretta			Esposizione indiretta		
	Particolato Inalabile mg/m ³	Particolato Respirabile mg/m ³ (% di inalabile)		Particolato Inalabile mg/m ³	Particolato Respirabile mg/m ³ (% di inalabile)	
1	21,96	1,38	6%	2,39	0,46	19%
2	1,17	0,2	17%	0,31	0,24	77%
3	1,71	0,67	39%	0,29	0,22	76%
4	48,29	5,38	11%	1,07	0,17	16%
5	2,96	0,38	13%	0,93	0,17	18%
6	77,88	11,1	14%	2,81	1,69	60%
7	1,27	0,54	43%	0,32	0,14	44%
8	0,38	0,15	39%	0,66	0,1	15%
9	0,32	0,25	78%	0,38	0,14	63%
10	0,98	0,29	30%	0,57	0,36	66%
11	0,3	0,13	43%	0,38	0,25	49%
12	2,63	0,54	21%	0,39	0,19	63%

Tabella 4 Monitoraggio ambientale studio PPTP-Verniciatura: risultati delle indagini condotte in 12 aziende con verniciatura a polvere

Statistica	Esposizione diretta			Esposizione indiretta		
	Particolato Inalabile mg/m ³	Particolato Respirabile mg/m ³ (% di inalabile)		Particolato Inalabile mg/m ³	Particolato Respirabile mg/m ³ (% di inalabile)	
Media	11,5	1,5	32%	0,8	0,3	47%
Minimo	0,2	0,1	6%	0,3	0,1	15%
Massimo	77,9	11,1	81%	2,8	1,7	77%
Mediana	1,2	0,3	25%	0,4	0,2	46%
5° centile	0,3	0,1	9%	0,3	0,1	16%
95° centile	58,6	7,4	79%	2,5	0,9	76%

Tabella 5 Monitoraggio ambientale studio PPTP-Verniciatura: sintesi dei risultati delle indagini condotte in 12 aziende con verniciatura a polvere

I livelli di polverosità inalabile riscontrati nei lavoratori esposti direttamente sono superiori con differenza statisticamente significativa rispetto a quelli sperimentati nella zona di carico/scarico pezzi (esposizione indiretta). Nessuna differenza di significato statistico è riscontrabile invece nei due gruppi per quanto riguarda la frazione respirabile.

Discussione

Sebbene non siano disponibili in letteratura studi epidemiologici sistematici dei possibili effetti legati all'irritazione di prodotti vernicianti in polvere, l'esperienza condotta nel territorio cremonese sembra confermare uno scarso rilievo nell'insorgenza di sintomatologia ad esordio acuto o marcata.

Dal punto di vista ambientale dai risultati emerge che nelle attività di verniciatura monitorate con la presente indagine vi è una differente esposizione a particolato aerodisperso senza un legame con la dimensione della cabina o i quantitativi di prodotto utilizzati.

Come limite di riferimento per gli effetti di salute di tipo irritativo respiratorio è possibile adottare il valore limite ponderato per 8 ore di lavoro (TLV-TWA) dell'Associazione degli Igienisti Industriali Americani (ACGIH) per le "polveri non altrimenti classificate" pari a 10 mg/m³ e 3 mg/m³ rispettivamente per la frazione inalabile e per quella respirabile. Si ricorda che tali limiti, pur rivestendo un'importante indicazione scientifica non vengono classificati in Italia come riferimento di legge.

Le concentrazioni riscontrate nei monitoraggi personali degli addetti esposti direttamente risultano essere compresi tra 26 volte inferiori a 8 volte superiori rispetto al TLV-TWA proposto dall'ACGIH per la frazione inalabile di particolato senza specifica attività e compresi tra 20 volte inferiori a 4 volte superiori per quella respirabile.

La situazione nel suo complesso appare non dissimile, se non a volte peggiore, rispetto a quella riscontrata in analoghe indagini condotte una trentina di anni fa.

Durante la lavorazione la dispersione di polvere non appare limitata alla sola zona di verniciatura, coinvolgendo direttamente non solo l'operatore addetto ma anche la zona di carico/scarico pezzi con valori di rilievo, anche se sempre entro i valori limite proposti dall'ACGIH. In particolare la polverosità che raggiunge la zona di carico/scarico risulta compresa soprattutto nella frazione respirabile (valori spesso sovrapponibili all'addetto alla verniciatura).

L'attenta valutazione di ogni situazione appare dunque ancora oggi una necessità al fine di potere impostare gli interventi preventivi più opportuni, valorizzando quelli di carattere collettivo e procedurale. In questo senso, il riscontro di situazioni espositive molto contenute e di non rilievo per la salute dell'operatore in realtà produttive di caratteri sovrapponibili a quelle in cui sono state rilevate concentrazioni molto elevate deve indurre ad una seria riflessione sullo stato di attuazione delle migliori tecniche da tempo disponibili.

Conclusioni

L'indagine ha mostrato, attraverso il monitoraggio ambientale, condizioni di processo assai variabili, non sempre in grado di assicurare il rispetto dei limiti previsti da enti ed associazioni internazionali senza l'ausilio di dispositivi di protezione individuale. Ciò senza che emergano effettive necessità tecniche di rilievo: spesso piccoli accorgimenti possono portare ad un sensibile miglioramento della salubrità dell'ambiente di lavoro anche in questo settore (es. utilizzo corretto delle finestre di impolveramento manuale).

L'attenzione del sistema della prevenzione deve essere rivolta anche ai lavoratori che non sono esposti direttamente, soprattutto in considerazione alla frazione respirabile.

Dall'indagine è emersa una maggiore necessità di collaborazione tra datore di lavoro, responsabile del servizio prevenzione e protezione (RSPP) e medico del lavoro, al fine di impostare adeguati interventi di prevenzione mirati in particolare alla informazione e formazione dei lavoratori, specifiche per il rischio respiratorio.

Bibliografia

1. American Conference of Governmental Industrial Hygienists – Industrial ventilation, a manual of recommended practices – ACGIH ed. – Cincinnati (1998)
2. American Conference of Governmental Industrial Hygienists – Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical and Biological Exposure Indices – ACGIH ed. – Cincinnati, (2007)

3. Cirila A.M. – Rischi, patologia e prevenzione nella applicazione industriale di vernici in polvere – Verniciatura industriale; 176: 364-369 (1982)
4. Cirila A.M. – Problemi attuali di patologia nell'applicazione dei vernicianti: ventanni dopo – Verniciatura industriale; 247: 340-343 (1988)
5. Coordinamento Tecnico per la Sicurezza nei Luoghi di lavoro delle Regioni e delle Province autonome – Titolo VII-bis D.Lgs n°626/94 "Protezione da agenti chimici" - Linee Guida.

Esposizione a cromo: i risultati dello studio PPTP-Verniciatura

F. Nolli^a, P.E. Cirila^{b*}, A.M. Firmi^a, M. Valcarenghi^a, D. Pavese^c, C. Franzosi^c, A.M. Cirila^c

^a Servizio Prevenzione Sicurezza Ambienti Lavoro (SPSAL), Dipartimento di Prevenzione – ASL della Provincia di Cremona

^b Centro di Riferimento PPTP Clinica del Lavoro «Luigi Devoto», Fondazione (I.R.C.C.S.) «Ospedale Maggiore Policlinico, Mangiagalli, Regina Elena» e Università degli Studi, Milano

^c Unità Operativa Ospedaliera di Medicina del Lavoro – A.O. «Istituti Ospitalieri di Cremona»

Riassunto. Nell'ambito dello studio PPTP-Verniciatura della Regione Lombardia (Progetto Prevenzione Tumori Professionali nelle Attività di Verniciatura), sono state effettuate indagini di monitoraggio ambientale e biologico al fine di caratterizzare l'esposizione professione a cromo esavalente nelle attività di verniciatura. Sono state incluse nello studio 3 aziende che utilizzano prodotti vernicianti contenenti cromati nella provincia di Cremona (produzione di pasta base, verniciatura a spruzzo di metallo, verniciatura a spruzzo di legno). Poiché si trattava di lavorazioni saltuarie, l'impostazione generale ha previsto la definizione di assetti espositivi "tipo" che sono stati forzatamente mantenuti per almeno un'intera giornata lavorativa e monitorati anche in forma ripetuta. In particolare, il protocollo ha previsto l'esecuzione di monitoraggio ambientale (particolato in frazione inalabile e respirabile con determinazione del cromo totale), e di monitoraggio biologico (cromuria nelle urine di inizio e fine turno e determinazione del cromo nel plasma e negli eritrociti), oltre che la raccolta in forma standardizzata di informazioni sulla lavorazione e sull'eventuale presenza di fattori confondenti. I risultati dello studio hanno rivelato livelli aerodispersi molto bassi e in tutte le situazioni concentrazioni di fine turno basse, con valori inferiori a quelli riscontrati in popolazione generale. L'individuazione della presenza di composti contenenti cromo esavalente appare elemento di assoluto rilievo ai fini di una corretta valutazione e gestione del rischio. In questo senso è necessario che le schede di sicurezza che accompagnano i prodotti siano redatte con la massima attenzione, così da evitare la sottostima ingiustificata a priori di situazioni di rischio.

Parole chiave: Cromo esavalente; Verniciatura; Esposizione; Monitoraggio biologico; Monitoraggio Ambientale.

* Telefono: 02 59901542
Indirizzo: Via friuli, 61 – 20135 Milano
E-mail: piero.cirila@gruppocimal.it

Introduzione

Tra le attività di verniciatura meritano una particolare attenzione quelle in cui sono impiegati prodotti contenenti composti del cromo, che, seppure in maniera più contenuta che nel passato, vengono ancora utilizzati sia a fini decorativi (brillantezza dei colori) che tecnico-funzionali (protezione delle superfici). In effetti, questo trattamento superficiale comporta importanti riflessi ed implicazioni in tema di salute e sicurezza.

I composti più utilizzati in questo senso sono il Giallo di piombo solfocromato ed il Piombo cromato molibdato solfato rosso, che in proporzioni variabili a seconda del tipo di effetto desiderato sono costituenti delle paste basi ed ingredienti di varie tinte e nei quali il cromo si trova in genere allo stato esavalente.

Dal punto di vista tossicologico, a differenza della forma trivalente che è essenziale per l'organismo umano, il Cromo VI mostra la sua pericolosità in una serie di effetti, tra cui quello a lunga distanza, che giustifica tante preoccupazioni di controllo ambientale, è però sicuramente la accertata cancerogenicità: in effetti la IARC (Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro) lo inserisce come cancerogeno umano nel Gruppo 1.

Indagini di monitoraggio

Disegno Generale

Nell'ambito dello Studio PPTP-Verniciatura (Progetto Prevenzione Tumori Professionali nelle Attività di Verniciatura), della Regione Lombardia è stata impostata una campagna di indagini (monitoraggio ambientale e biologico), mirata alla valutazione degli attuali livelli di esposizione a cromo esavalente nel settore. Dall'integrazione dei dati provenienti dal database integrato INAIL-ISPEL con la memoria storica dell'ASL sono state individuate e catalogate, mediante sopralluogo con ausilio di scheda mirata (tecniche, prodotti vernicianti e loro componenti, impianti d'aspirazione, ecc.), tutte le oltre 180 realtà produttive del settore presenti nella provincia di Cremona. Dall'attenta analisi dei dati raccolti si è così giunti ad individuare tutte le 33 aziende che utilizzano prodotti vernicianti contenenti composti del cromo esavalente. Essendo risultate dalla fase di mappatura lavorazioni saltuarie, l'impostazione generale ha previsto la definizione di 3 assetti espositivi "tipo" che sono stati ai fini di studio forzatamente mantenuti per almeno un'intera giornata lavorativa e monitorati anche in forma ripetuta: produzione di 300 Kg di pasta base con Giallo di piombo solfo cromato al 13,5%, verniciatura a spruzzo di metallo (cabina chiusa con aspirazione a pavimento e velo d'acqua) con 15 Kg di smalto sintetico alto solido brillante arancio (11,8%-13,4% di Giallo di piombo solfocromato e 3,1-3,7% di Piombo cromato molibdato solfato rosso), verniciatura a spruzzo di legno (cabina aperta a velo d'acqua) con 30 Kg di fondo con finitura acqua marina (0,425% Giallo di piombo solfocromato).

Soggetti

Sulla base delle informazioni acquisite sono stati selezionati, per ciascuna realtà produttiva, i lavoratori addetti alla lavorazione specifica con possibile esposizione diretta ed i lavoratori impegnati in altre lavorazioni, qualora la postazione di lavoro evidenziasse la possibilità di un'esposizione indiretta. Nel complesso sono stati indagati 8 lavoratori direttamente od indirettamente esposti: 4 addetti alla preparazione di pasta base e 4 addetti alla verniciatura a spruzzo. I soggetti coinvolti sono stati informati circa le finalità ed i metodi dell'indagine.

Protocollo individuale

L'indagine è stata condotta attraverso un piano di monitoraggio ambientale (campionatori personali e centro ambiente), e di monitoraggio biologico (urine e sangue) portati a termine nel corso degli anni 2006-2007.

Al fine di valutare i livelli espositivi a cromo totale (considerato lo scenario peggiore si può ipotizzare che sia tutto cromo esavalente) sugli aerosol di particelle solide e liquide, è stato eseguito monitoraggio ambientale nelle frazioni granulometriche di interesse: inalabile (mediante grembialino con foro di ingresso di 7mm; flusso 2 l/min) e respirabile (mediante selettore Dorr-Oliver con ciclone in nylon, flusso 1,7 l/min). I campionamenti sono stati effettuati per un intervallo temporale di 119-240 minuti durante le operazioni di verniciatura, con membrane filtranti in policarbonato di 25 mm di diametro con porosità 0,8 µm.

Ogni soggetto è stato sottoposto ad anamnesi ed intervista, mediante ausilio di questionario mirato al controllo di fattori di confondimento, da parte di personale medico.

Ogni soggetto è stato sottoposto ad indagine di monitoraggio biologico, mediante raccolta delle urine di inizio e fine turno, durante una giornata lavorativa nella seconda parte della settimana, e successiva determinazione della cromuria. Per evitare una contaminazione dei campioni, le mani sono state accuratamente lavate e sono stati indossati indumenti puliti prima della raccolta. In attesa di raggiungere il laboratorio i campioni sono stati tenuti alla temperatura di 4°C. Per ogni lavoratore si è anche proceduto ad integrare la valutazione con la raccolta di 14 ml di sangue venoso in 2 Vacutainer da 7 ml con tappo blu metal-free, contenenti EDTA come anticoagulante. La quantità contenuta nel primo Vacutainer non è stata oggetto della valutazione, in quanto potrebbe essere stata contaminata dalla quota di cromo rilasciata dall'ago in acciaio inossidabile usato per il prelievo. Sul campione contenuto nel secondo Vacutainer si è provveduto alla determinazione del cromo nel plasma e negli eritrociti, previa separazione per centrifugazione.

La determinazione analitiche quantitative sono state effettuate con metodo gravimetrico sulle membrane condizionate prima e dopo il prelievo e pesate con bilancia di precisione alla quinta cifra decimale. La differenza in peso rapportata al volume di aria espirata ha permesso il calcolo della polverosità in mg/m³. Il limite di rilevabilità del metodo è di 0,03 mg/m³ ed il Coefficiente di Variazione è pari allo 0,2%.

La determinazione analitica del cromo è stata condotta con uno spettrofotometro ad assorbimento atomico (AAS) usando una fornace di grafite per l'atomizzazione elettrotermica (limite di detezione del metodo 0,05 µg/l).

Risultati

I risultati delle indagini ambientali relativi alla frazione inalabile sono riportati nella Tabella 1; in particolare vengono rappresentati i valori medi suddividendo i campionamenti sulla base della lavorazione e della postazione di campionamento.

Lavorazione	Postazione di campionamento	Particolato mg/m ³	Cromo Totale µg/m ³
Produzione pasta base	Addetto lavorazione	0,64	0,63
	Centro Ambiente (3m lavorazione con cromo)	0,28	0,26
Verniciatura a spruzzo metallo cabina chiusa	Addetto lavorazione	0,75	11,10
	Centro Ambiente (2m lavorazione con cromo)	1,36	3,95
	Centro Ambiente fuori da cabina	0,41	0,23
Verniciatura a spruzzo legno cabina aperta	Addetto lavorazione	6,44	0,81
	Centro Ambiente (3m lavorazione con cromo; vicino addetti altra lavorazione)	1,50	0,86

Tabella 6 Monitoraggio ambientale studio PPTP-Verniciatura: risultati delle indagini condotte in aziende con utilizzo di prodotti contenenti cromati

La frazione respirabile risulta essere il 90% del particolato inalabile nella lavorazione di produzione pasta base e verniciatura a spruzzo metallo, mentre del 35% nella verniciatura a spruzzo legno.

I valori massimi riscontrati di particolato inalabile, particolato respirabile, cromo totale inalabile e cromo totale respirabile sono rispettivamente pari a 6,5 mg/m³, 2,3 mg/m³, 11 µg/m³ e 2 µg/m³.

I risultati delle indagini biologiche di fine turno in sangue ed urine sono riportati nella Tabella 2; in particolare vengono rappresentati i valori medi suddividendo le determinazioni sulla base della lavorazione e della postazione dell'operatore.

Lavorazione	Postazione operatore	Cromo urina µg/g creat	Cromo plasma µg/l	Cromo eritrociti µg/l
Produzione pasta base	Addetto lavorazione	0,11	0,29	0,61
Verniciatura a spruzzo metallo cabina chiusa	Addetto lavorazione	0,20	0,11	0,59
Verniciatura a spruzzo legno cabina aperta	Addetto lavorazione	0,21	0,56	0,47
	Addetto altra lavorazione in vicinanza	0,12	0,13	0,62

Tabella 7 Monitoraggio biologico studio PPTP-Verniciatura: risultati delle indagini condotte in aziende con utilizzo di prodotti contenenti cromati

Nessuna differenza statisticamente significativa è stata riscontrata tra i prelievi delle urine di inizio turno e quelli di fine turno.

I valori massimi riscontrati di cromuria, cromo plasmatico e cromo intraeritrocitario sono rispettivamente pari a 0,33 µg/g creatinina, 0,56 µg/l e 0,70 µg/l.

Nessuna differenza statisticamente significativa è stata riscontrata nei valori riscontrati nelle diverse lavorazioni.

Discussione

Dal punto di vista ambientale dai risultati emerge che nelle attività di verniciatura monitorate con la presente indagine vi è una differente esposizione a particolato aerodisperso: molto limitata nella preparazione di pasta base, limitata nell'applicazione a spruzzo in cabina chiusa, discreta nell'applicazione a spruzzo in cabina aperta.

Durante la lavorazione la dispersione di polvere appare maggiore, ma non sempre limitata a questa sede, nella sola zona di verniciatura, coinvolgendo prevalentemente l'operatore addetto.

Considerando i livelli espositivi a cromo totale nella frazione inalabile (ipotizzabile nel peggiore dei casi come tutto in forma esavalente e tutto entrato nell'organismo), i soggetti monitorati nello studio sono stati caratterizzati valori medi molto bassi (inferiori ad $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) rispetto al TLV proposto dall'ACGIH (per cromo totale $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e per cromo esavalente solubile $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Di un ordine di grandezza superiore, sebbene sempre entro i valori limite proposti da agenzie internazionali, è risultata l'esposizione a cromo nella verniciatura a spruzzo di metallo con prodotto contenente fino al 18% di cromati, nonostante il quantitativo di prodotto utilizzato sia stato il minore (15Kg) e le condizioni di applicazione siano state le migliori (cabina chiusa con aspirazione a pavimento e velo d'acqua, pistola airless). In generale, appare dunque di rilievo effettuare in ogni singola situazione opportune valutazioni anche al fine di potere impostare e gestire al meglio gli interventi di prevenzione collettiva e personale.

Per quanto riguarda il monitoraggio biologico, in tutte le situazioni sono state rilevate concentrazioni massime di fine turno basse, con valori prossimi a quelli riscontrati dal laboratorio di analisi in popolazione non professionalmente esposta, e senza incrementi significativi rispetto all'inizio turno. Le ragioni sono da ricercare in parte nei bassi livelli espositivi presenti anche grazie ad interventi di prevenzione collettiva (aspirazioni), in parte nell'uso dei dispositivi di protezione individuale, come in particolare nel caso della verniciatura a spruzzo di metallo. I risultati dei dosaggi di cromo plasmatico (esposizione recente) ed intraeritrocitario (esposizione ultimi mesi) confermano i bassi livelli espositivi dei lavoratori indagati.

Schede di sicurezza

Nel momento in cui si prende in considerazione un rischio complesso come quello di natura chimica, qualunque sia il comparto produttivo di interesse, tra i presupposti imprescindibili per definire quanto più fedelmente possibile gli effettivi scenari espositivi vi è certamente la disponibilità di schede di sicurezza correttamente redatte. Durante lo sviluppo dello Studio PPTP-Verniciatura in questo senso si è mantenuto un atteggiamento critico che è stato sufficiente per fare emergere alcune situazioni interessanti, seppure senza la messa in atto di approfondimenti sistematici degli aspetti qualitativi intrinseci di tali strumenti informativi comportante impegni significativi in termini di risorse (umane, strumentali ed economiche) e la necessità di strategie operative espressamente dedicate.

A tale proposito appare utile portare all'attenzione un caso emblematico, singolarmente rappresentativo del prezioso ritorno conoscitivo (non solo per gli operatori preposti al controllo ma anche e soprattutto per gli utilizzatori ed i loro consulenti), derivante da una lettura del contenuto delle schede appena più attenta rispetto a quanto non avvenga abitualmente.

Il sospetto di irregolarità, emerso già durante la fase di sopralluogo in azienda, è insorto in seguito alla constatazione di apparenti incongruenze rilevabili in alcuni dei documenti acquisiti, a conferma del fatto che, spesso, un difetto "formale" può rappresentare una preziosa "spia" per evidenziarne uno ben più significativo di carattere sostanziale.

Richiamata la normativa in materia (ai tempi dell'indagine, in epoca pre-REACH, sostanzialmente rappresentata da D.Lgs 52/97, D.Lgs 65/03, D.M. 14/06/02 e D.M. 07/09/02), di seguito si illustrano sinteticamente gli elementi su cui si è basato il percorso logico che, con impegno contenuto di risorse, ha consentito di evidenziare un importante deficit informativo contenuto in 4 schede di sicurezza relative ad altrettanti prodotti vernicianti (nei colori del rosso, rosa, acquamarina e verde), commercializzati da un unico produttore e destinati, nel contesto specifico, alla finitura di complementi d'arredo.

Preso atto delle informazioni riportate nella sezione dedicata alla composizione del preparato in cui comparivano solamente alcuni solventi (Figura 1), nel prosieguo della scheda si è notato al paragrafo dedicato alle informazioni sull'etichettatura la frase specifica di avvertimento prevista dalla normativa nel caso di prodotti contenenti piombo totale in misura superiore a 0,15%, ovvero "*Contiene piombo. Da non utilizzare su oggetti che possono essere masticati o succhiati dai bambini*" (Figura 2). Benché, di per sé, il fatto non fosse necessariamente rappresentativo di una situazione "non lecita", è comunque stato ritenuto sufficiente per procedere ad un approfondimento, considerato il fatto che nel caso di sostanze classificate tossiche per la riproduzione di categoria 1 e 2 (tra cui figurano anche il piombo ed i suoi composti), la soglia di riferimento ai fini di una loro presa in considerazione nel paragrafo riservato all'elencazione dei componenti risulta pari a 0,10% (peso/peso).

<p>2. COMPOSIZIONE/INFORMAZIONE SUGLI INGREDIENTI</p> <p>Sostanze contenute pericolose per la salute ai sensi della direttiva 67/548/CEE e successivi adeguamenti o per le quali esistono limiti di esposizione riconosciuti:</p> <p>30% - 40% xilene N.67/548/CEE: 601-022-00-9 CAS: 1330-20-7 EINECS: 215-535-7 Xn R10 R20/21 R38</p> <p>15% - 20% Toluene N.67/548/CEE: 601-021-00-3 CAS: 108-88-3 EINECS: 203-625-9 F Xn R11 R20</p>

Figura 1 Scheda di sicurezza originaria: informazioni sugli ingredienti.

15. INFORMAZIONI SULLA NORMATIVA	
DM 28/1/92 (Classificazione ed Etichettatura):	
Simboli:	Xn Nocivo F Facilmente infiammabile
Fraasi R:	R11 Facilmente infiammabile. R66 L'esposizione ripetuta può provocare secchezza e screpolature della pelle. R20 Nocivo per inalazione
Fraasi S:	S16 Conservare lontano da fiamme e scintille – Non fumare. S23 Non respirare i gas/fumi/vapori/aerosoli (termine(i) appropriato(i) da precisare da parte del produttore). S29 Non gettare i residui nelle fognature. S33 Evitare l'accumulo di cariche elettrostatiche. S43 In caso di incendio usare: polvere chimica, schiuma, anidride carbonica. S51 Usare soltanto in luogo ben ventilato. S24/25 Evitare il contatto con gli occhi e con la pelle.
Disposizioni speciali:	Contiene piombo. Da non utilizzare su oggetti che possono essere masticati o succhiati dai bambini.
Contiene:	Toluene

Figura 2 Scheda di sicurezza originaria: informazioni sull'etichettatura

È stata quindi avanzata una richiesta formale di chiarimenti all'azienda produttrice, con successiva conferma dell'anomalia, enfatizzata dalla comparazione fra le schede originarie (Figura 2) e quelle emesse dal produttore successivamente al provvedimento sanzionatorio (Figura 3).

2. COMPOSIZIONE/INFORMAZIONE SUGLI INGREDIENTI	
Sostanze contenute pericolose per la salute ai sensi della direttiva 67/548/CEE e successivi adeguamenti o per le quali esistono limiti di esposizione riconosciuti:	
30,8% xilene	N.67/548/CEE: 601-022-00-9 CAS: 1330-20-7 EINECS: 215-535-7 Xn R10 R20/21 R38
15,6% Toluene	N.67/548/CEE: 601-021-00-3 CAS: 108-88-3 EINECS: 203-625-9 F Xn R11 R20
5,36% giallo di piombo solfocromato CI 77603 [Questa sostanza è identificata nel Colour Index dal Colour Index Constitution Number, C.I. 77603]	N.67/548/CEE: 082-009-00-X CAS: 1344-37-2 EINECS: 215-693-7 N T R33 R40 R50/53 R61 R62

Figura 3 Scheda di sicurezza riadeguata: informazioni sugli ingredienti.

Occorre sottolineare che l'azienda produttrice ha mostrato trasparenza e correttezza di comportamento, ammettendo sostanzialmente l'errore di redazione, imputato, come spesso accade, a refuso tipografico. Ciò non è chiaramente valso ad evitare l'irrogazione al produttore della sanzione amministrativa prevista dal D.Lgs 65/03 per inadempienze in materia di debito informativo da corrispondere attraverso la scheda di sicurezza (combinato disposto degli artt. 13 e 18; da 2.582 a 15.493 euro),

sulla base di quanto a sua volta indicato in materia di controlli dall'artt.28 del D.Lgs 52/97. Contestualmente, dalla medesima lacuna conoscitiva, è derivato l'automatico coinvolgimento a carattere penale della ditta utilizzatrice, per inadempienze in materia di corretta valutazione dei rischi di natura chimica, come previsto dal D.Lgs 626/94. I provvedimenti assunti sono stati completati dalla sensibilizzazione dei colleghi dell'Azienda Sanitaria Locale sul cui territorio insiste l'azienda produttrice e dalla prevista azione informativa indirizzata al Ministero della Salute.

L'esperienza suggerisce, in presenza di un qualsiasi apparente elemento di incongruenza rilevabile nella scheda informativa, procedere ad approfondimenti: il caso specifico, sicuramente "fortunato" e tuttavia non fortuito, è paradigmatico ed assume particolare rilievo poiché sebbene partito da considerazioni riguardanti il piombo è esitato negli aspetti di cancerogenicità legati ai cromati.

Conclusioni

L'indagine ha mostrato, attraverso il monitoraggio ambientale, buone condizioni di processo e di protezione, tali da assicurare il rispetto dei limiti previsti da enti ed associazioni internazionali. Anche i dati del monitoraggio biologico mostrano come tutti i soggetti indagati abbiano un'esposizione sovrapponibile a quella riscontrabile nella popolazione generale, anche se occorre sottolineare che in alcune situazioni tali valori sono legati al corretto impiego di idonei dispositivi di protezione individuale.

L'individuazione della presenza di composti contenenti cromo esavalente appare comunque elemento di primaria importanza ai fini di una corretta valutazione e gestione del rischio. In questo senso è necessario che le schede di sicurezza che accompagnano i prodotti siano redatte con la massima attenzione, così da evitare la sottostima ingiustificata a priori di situazioni di rischio.

Non si può che formulare l'auspicio che, sia per quanto riguarda le schede di sicurezza che per quanto concerne molta della produzione documentale prevista dalla normativa di settore, tutti gli attori interessati si sforzino di interpretare correttamente le loro intrinseche finalità, restituendo a tali elaborati l'originaria dignità di strumenti di approfondimento conoscitivo, espressamente concepiti per aumentare il livello di tutela delle condizioni di lavoro.

Dall'indagine è inoltre emersa una maggiore necessità di collaborazione tra datore di lavoro, responsabile del servizio prevenzione e protezione (RSPP) e medico del lavoro, al fine di impostare adeguati interventi di prevenzione mirati in particolare alla informazione e formazione dei lavoratori, specifiche per il rischio cancerogeno, soprattutto nelle aziende piccole dimensioni.

Bibliografia

1. American Conference of Governmental Industrial Hygienists – Industrial ventilation, a manual of recommended practices – ACGIH ed. – Cincinnati (1998)

2. Apostoli P., Maranelli G., Duca P.G., Bavazzano P., Bortoli A., Cruciatti A., Elia G., Minoia C., Piccinini R., Sabbioni E., Sciarra G., Soave C. - Reference values of urinary chromium in Italy - *Int Arch Occup Environ Health*; 70: 173-179 (1997)
3. Cirila A.M., Nironi G., Ravarini L. – La protezione della salute nelle operazioni di verniciatura a spruzzo – ed. UCIF (1974)
4. Coordinamento Tecnico per la Sicurezza nei Luoghi di lavoro delle Regioni e delle Province autonome – Titolo VII D.Lgs n°626/94 “Protezione da agenti cancerogeni mutageni” - Linee Guida.
5. Coordinamento Tecnico per la Sicurezza nei Luoghi di lavoro delle Regioni e delle Province autonome – Titolo VII-bis D.Lgs n°626/94 “Protezione da agenti chimici” - Linee Guida.
6. Cross H.J., Faux S.P., Sadhra S., Sorahan T., Levy L.S., Aw T.C., Braithwaite R., McRoy C., Hamilton L., Calvert I. - Criteria document for hexavalent chromium - International Chromium Development Association (ICDA) - Parigi (1997)
7. International Agency for Research on Cancer (IARC) - IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Chromium, Nickel and Welding Fumes - vol. 49 – Lione (1990)
8. International Programme on Chemical Safety. - Environmental Health Criteria 61. Chromium - World Health Organization – Ginevra (1988)
9. U.S. Environmental Protection Agency (EPA) - Toxicological review of hexavalent chromium - Washington D.C. (1998)
10. U.S. Environmental Protection Agency (EPA) - Health Assessment Document for Chromium - Research Triangle Park, NC: Environmental Assessment and Criteria Office, US Environmental Protection Agency - EPA 600/8-83-014F (1984).

Fenomeno infortunistico: i risultati dello studio PPTP-Verniciatura

R. Bottazzi^{a*}, P.E. Cirila^b, D. Cauzzi^a, M. Valcarenghi^a, D. Pavesi^c,
A.M. Firmi^a

^a Servizio Prevenzione Sicurezza Ambienti Lavoro (SPSAL), Dipartimento di Prevenzione – ASL della
Provincia di Cremona

^b Centro di Riferimento PPTP Clinica del Lavoro «Luigi Devoto», Fondazione (I.R.C.C.S.) «Ospedale
Maggiore Policlinico, Mangiagalli, Regina Elena» e Università degli Studi, Milano

^c Unità Operativa Ospedaliera di Medicina del Lavoro – A.O. «Istituti Ospitalieri di Cremona»

Riassunto. L'attività di verniciatura, nei diversi ambiti di applicazione, comporta tutta una serie di rischi con risvolti sulla sicurezza. Con lo sviluppo nel corso degli ultimi anni dello Studio PPTP-Verniciatura, sotto l'impulso della Regione Lombardia, il nostro gruppo di lavoro ha individuato e valutato i rischi in ordine alla sicurezza durante le attività di verniciatura, con particolare attenzione all'individuazione delle variabili ambientali e di processo di interesse, giungendo ad elaborare proposte concrete per l'impostazione di interventi appropriati ed efficaci nell'ambito del sistema della prevenzione aziendale. Per avere un quadro aggiornato della situazione infortunistica nel settore, considerata la non disponibilità di elaborazioni dedicate trattandosi di un settore trasversale a molte attività produttive, sono state sistematicamente raccolte le informazioni relative agli infortuni presenti nei registri istituiti dalle aziende coinvolte nello studio. I dati organizzati in apposito database sono stati oggetto di analisi anche al fine di fornire un quadro aggiornato del fenomeno che fosse relativo alle sole attività di verniciatura.

Parole chiave: verniciatura; infortuni; sicurezza; prevenzione.

Introduzione

L'attività di verniciatura, nei diversi ambiti di applicazione, comporta tutta una serie di rischi con risvolti sulla sicurezza e numerose sono le occasioni che si possono presentare per incorrere in infortuni: scivolamento, cadute a livello, caduta di materiale dall'alto, ed altri.

* Telefono: 0373218532 Fax : 0373218595
Indirizzo: Via Meneghezzi, 14 – 26013 Crema
E-mail: spsal.crema@aslcremona.it

La problematica infortunistica legata agli agenti chimici “vernici” si presenta in forma cospicua e relativamente alla maggior parte delle fasi del ciclo lavorativo, dalla produzione, alla preparazione della superficie ed all’applicazione dei prodotti vernicianti. Possibilità di imbrattamenti, proiezioni, contaminazione oculare e schizzi si possono presentare dove non vengano ancora utilizzati sistemi appropriati di protezione collettiva o ambienti segregati, con procedure che prevedono la manipolazione diretta e ravvicinate da parte dell’addetto. Nelle operazioni di manutenzione o, più raramente in specifiche fasi lavorative, vengono spesso impropriamente utilizzati solventi in abbondanza e senza le elementari attenzioni atte ad evitare dispersioni; tale pratica, oltre a costituire azione facilitante all’introduzione nell’albero respiratorio e per via cutanea di agenti chimici con possibili effetti tossici, comporta la possibilità di andare incontro ad eventi infortunistici da proiezione e schizzi. Le aeree di stoccaggio dei prodotti in uso costituiscono un’ulteriore criticità, soprattutto quando non sono dotate di sistemi di raccolta efficaci nel caso di eventuali rotture dei contenitori e serbatoi.

Anche l’utilizzo inappropriato di attrezzature e mezzi d’opera può portare il lavoratore ad andare incontro ad infortuni: la problematica infortunistica legata all’utilizzo di macchine è di primaria importanza in tutto il ciclo lavorativo, dalla produzione di vernici alla loro stesa (con particolare riguardo ai sistemi dotati di automazioni come nelle verniciature a polvere). Il rischio di infortunio è legato soprattutto alla presenza di organi meccanici in movimento quali carroponti e paranchi per lo spostamento dei telai, degli oggetti o per la presenza di sollevatori elettrici. Attualmente tutti i macchinari e gli utensili devono possedere i requisiti di sicurezza stabiliti dalla Comunità Europea (marchio “CE”) e sono dotati di idonei sistemi di protezione dell’operatore, che impediscono l’accesso a organi mobili se non in condizioni di sicurezza (manutenzione, sostituzioni, ecc.). Nonostante i macchinari e gli attrezzi attualmente in uso nelle aziende rispondano ai requisiti di sicurezza, uno scorretto od imprudente utilizzo, oltre che l’assenza di procedure, è facile via per incorrere in infortuni gravi o anche mortali: urti, colpi, impatti, compressioni, cesoiamento e stritolamento sono solo alcune delle eventualità possibili.

Le caratteristiche ambientali delle unità produttive possono contribuire al determinismo di eventi di tipo infortunistico, ed in particolare costituiscono elementi di criticità la pavimentazione, le zone di passaggio, le aree di lavoro, i movimenti di mezzi e gli impianti elettrici.

Durante alcuni passaggi delle lavorazioni, soprattutto nelle attività di verniciatura che coinvolgono oggetti di grandi dimensioni, si deve procedere alla movimentazione di carichi mediante l’ausilio di mezzi d’opera (carrelli elevatori, sollevatori elettrici, ecc.). I carichi sospesi sono caratterizzati da un’elevata pericolosità intrinseca: occorre molta attenzione in chi manovra, ma anche da parte di chi lavora o transita nel raggio d’azione.

L’impostazione di un sistema di prevenzione aziendale valido, in un settore articolato e multiforme come quello delle attività di verniciatura, appare fondamentale e, oltre ad essere efficace per garantire il benessere dei lavoratori, porta l’azienda ad ottenere un sicuro e duraturo vantaggio, con un buon rapporto costo-beneficio. In questo senso, un ruolo di primo piano è ricoperto dal monitoraggio

del fenomeno infortunistico, che deve essere orientato alla sua eradicazione oltre che costituire un utile strumento per la sorveglianza di rischio.

Studio PPTP-Verniciatura

Nell'ambito dello Studio PPTP-Verniciatura (Progetto Prevenzione Tumori Professionali – Attività di verniciatura), al fine di verificare il quadro del fenomeno infortunistico in un settore produttivo trasversale, e quindi di difficile analisi sistematica, è stata condotta una raccolta ed un'analisi dei registri degli infortuni istituiti in tutte le aziende della provincia di Cremona con attività di verniciatura.

Dal punto di vista operativo l'intervento ha previsto l'attuazione delle seguenti fasi:

- Censimento delle 659 attività di verniciatura presenti nella provincia di Cremona sulla base della banca dati regionale INAIL-ISPEL-REGIONI opportunamente integrata con le conoscenze storiche di ASL e UOOML.
- Sopralluogo con mappatura di rischio delle 183 aziende in attività con almeno un lavoratore dipendente o assimilato.
- Verifica della presenza del registro degli infortuni e quindi recupero di una sua copia.
- Raccolta sistematica in database dei dati relativi agli eventi accorsi nel periodo 1996-2006 ed analisi degli stessi con cernita di quelli effettivamente legati all'attività di verniciatura.
- Valutazione dei singoli eventi accorsi in relazione all'attività di verniciatura, tenendo in considerazione anche la reale condizione di rischio riscontrata con attività di sopralluogo.
- Comunicazione di eventuali indicazioni di miglioramento alle aziende interessate per tramite di incontri e colloqui con le figure della prevenzione aziendale.

Risultati

Nel 22% dei casi nell'azienda non era istituito il registro degli infortuni e quindi non era attivata la registrazione degli stessi; l'elaborazione dei dati è dunque stata possibile per le restanti 141 aziende della provincia di Cremona (Tabella 1). Il numero medio di ore settimanali dedicate alla verniciatura mostra ampia variabilità indipendentemente dalla dimensione aziendale, anche se in media si può osservare valori oltre le 20 ore nelle aziende a partire da una decina di lavoratori totali.

Numero lavoratori totali	Numero aziende indagate	Numero di ore settimanali dedicate		Numero medio annuo di ore settimanali dedicate alla	
		media	(range)	media	(range)
Da 1 a 10	107	12	(1 – 40)	1.279	(24 – 15.360)
Da 11 a 35	23	22	(1 – 40)	4.773	(48 – 44.160)
Oltre 36	11	25	(6 – 40)	20.505	(576 – 172.800)
TOTALE	141	14	(1 – 40)	3.349	(24 – 172.800)

Tabella 1 Caratteristiche delle aziende indagate per l'aspetto infortunistico

A fronte di un numero complessivo di infortuni registrati nel periodo 1996-2006 pari a 1.781, sono risultati ricollegabili ad attività di verniciatura solamente 19 eventi pari al 1% del totale (Tabella 2). La percentuale di infortuni legati all'attività di verniciatura rispetto al totale degli eventi, come atteso, è maggiore nelle piccole aziende. I dati medi per singola azienda sono sintetizzati in Tabella 3 e mostrano un andamento del fenomeno che si fa più evidente con l'aumentare delle dimensioni aziendali.

Numero lavoratori totali	Numero aziende indagate	Numero di infortuni totali	Numero di infortuni connessi all'attività di verniciatura
Da 1 a 10	107	359	8 (2,2% del totale)
Da 11 a 35	23	470	4 (0,8% del totale)
Oltre 36	11	952	7 (0,7% del totale)
TOTALE	141	1.718	19 (1,1% del totale)

Tabella 2 Eventi infortunistici riscontrati nelle aziende indagate

Numero lavoratori totali	Numero aziende indagate	Numero di infortuni totali per azienda		Numero di infortuni connessi all'attività di	
		media	(range)	media	(range)
Da 1 a 10	107	3	(0 – 51)	0,07	(0 – 2)
Da 11 a 35	23	20	(4 – 69)	0,17	(0 – 1)
Oltre 36	11	87	(29 – 248)	0,64	(0 – 2)
TOTALE	141	13	(0 – 248)	0,13	(0 – 2)

Tabella 3 Eventi infortunistici riscontrati per azienda indagata

Passando ad un esame più dettagliato dei 19 eventi legati all'attività di verniciatura si può osservare quanto segue:

- Nel 90% dei casi hanno coinvolto personale di genere maschile.
- Nel 47% dei casi hanno coinvolto lavoratori con età compresa tra 18 e 34 anni, nel 37% dei casi tra 35 e 49 anni, nel 16% dei casi tra 50 e 64 anni.
- Nel 60% dei casi sono stati coinvolti faccia e occhi.
- Nel 73% dei casi era coinvolto un prodotto verniciante (getti o schizzi).
- Nel 100% dei casi l'infortunio ha esitato in una inabilità temporanea (da 1 a 18 giorni).
- Nel 60% dei casi la circostanza è accaduta durante operazioni di pulizia o manutenzione.

In un caso vi è stata ingestione di solvente scambiato per acqua a causa di riciclo di contenitori.

La circostanza infortunistica legata all'ambiente di lavoro più frequente nel settore è quella di scivolamento sul piano di calpestio e gli urti conseguenti contro macchine o materiali. Le sedi maggiormente interessate dagli eventi infortunistici sono le dita e la mano, gli arti superiori e le relative articolazioni, il piede e gli arti inferiori. Le lesioni meno frequenti riguardano gli organi interni, il collo ed il midollo spinale. Durante la conduzione dello studio si è potuto constatare come le problematiche legate alla sicurezza degli ambienti di lavoro trovino il punto critico negli spazi, spesso ristretti per il personale addetto, oltre che nell'ingombro delle vie di transito e di lavoro. In effetti, salvo poche eccezioni, il reparto di verniciatura si presenta ingombro ed il magazzino delle materie prime e dei prodotti finiti non è da meno.

La movimentazione di carichi mediante ausilio meccanico non si rivela nei fatti uno dei fattori di rischio infortunistico più rilevanti; tuttavia le cadute di gravi dall'alto o gli urti di lavoratori, con i conseguenti schiacciamenti, rappresentano certamente un ipotetico scenario da non trascurare.

Indicazioni preventive

In relazione al manifestarsi di infortuni nelle aziende del settore, appare opportuno attirare l'attenzione in particolare su alcuni aspetti:

- Per prevenire le conseguenze per la salute di proiezione di materiale particolato e schizzi durante le attività di verniciatura (in particolare di manutenzione) occorre, definire con chiarezza le opportune procedure.
- Nelle operazioni di manutenzione giornaliera ed ordinaria il lavoratore addetto deve proteggersi in particolare con guanti, indumenti protettivi e scarpe antinfortunistiche.

Tutto considerato, l'utilizzo di sistemi di protezione personale adeguati alle diverse situazioni, l'imposizione di specifici protocolli lavorativi ed efficaci interventi formativi permettono un buon controllo di tale rischio.

Bibliografia

1. Agenzia Europea per la sicurezza e salute sul lavoro – Una buona gestione per prevenire gli infortuni – Facts – 13 (2001)
2. Agenzia Europea per la sicurezza e salute sul lavoro – Scivolamenti e cadute sul lavoro: azioni preventive – Facts – 14 (2001)
3. Agenzia Europea per la sicurezza e salute sul lavoro – Prevenzione degli infortuni sul lavoro con mezzi di trasporto – Facts – 16 (2001)
4. Agenzia Europea per la sicurezza e salute sul lavoro – Il successo non è un... «incidente». La Prevenzione degli infortuni in pratica – Lussemburgo (2002)
5. Cirila A.M. – Protezione della salute nelle operazioni di verniciatura – Verniciatura industriale; 134: 268-280 (1979)
6. Cirila A.M., Nironi G., Ravarini L. – La protezione della salute nelle operazioni di verniciatura a spruzzo – ed. UCIF (1978)
7. Cirila A.M. – Rischi, patologia e prevenzione nella applicazione industriale di vernici in polvere – Verniciatura industriale; 176:363-369 (1982)
8. European Agency for Safety and Health at Work – How to reduce workplace accidents – Lussemburgo (2001)

MONITORARE E FORMARE PER PREVENIRE

Monitoraggio biologico nelle attività di verniciatura: approcci attuali e prospettive di sviluppo

S. Fustinoni^{a*}, S. Turri^b

^a*Dipartimento di Medicina Preventiva dei Lavoratori, Fondazione IRCCS Ospedale Maggiore Policlinico, Mangiagalli e Regina Elena, Milano*

^b*Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica «Giulio Natta», Politecnico di Milano, Milano*

Riassunto. Il monitoraggio biologico è uno strumento molto raffinato per stimare l'esposizione individuale a sostanze tossiche in quanto consente di valutare il reale assorbimento, integrando le caratteristiche dell'individuo e dell'ambiente di lavoro. Il comparto vernici presenta molte tipologie di prodotti e di conseguenza sono numerose le sostanze chimiche che possono rappresentare un rischio per la salute. L'impiego di vernici (acriliche, poliuretaniche, alchidiche, viniliche, epossidiche, sia a base solvente che ad acqua) prefigura esposizioni a: solventi (es: idrocarburi aromatici, chetoni, glicoli, eteroalcoli, esteri, N-metilpirrolidone), residui di monomeri liberi nei leganti e reticolanti (es: isocianati, epicloridrina, formaldeide, ammine), metalli presenti nei catalizzatori di reticolazione o nei pigmenti (es: stagno, bismuto, cobalto) ed additivi (es: biocidi). La più rilevante esposizione si ha nei settori dove maggiore è il lavoro manuale, e tra questi si possono citare il ritocco delle auto in carrozzeria e le manutenzioni di cantieri edili, industriali e navali; al contrario la verniciatura industriale, dove le condizioni di lavoro sono molto più controllate, presenta minori esposizioni. Il monitoraggio biologico nel comparto della verniciatura è limitato dalla penuria di indicatori; sono disponibili limiti biologici solo per i solventi organici aromatici, per alcuni chetoni, ma sono assenti indicatori per le sostanze che presentano caratteristiche di maggiore tossicità, quali i monomeri dei diisocianati e la formaldeide. Recenti studi si sono focalizzati sul monitoraggio dell'esposizione a glicoli o eteri di glicoli, per i quali sono stati proposti alcuni indicatori biologici. Il fattore di complessità più rilevante del monitoraggio biologico nel comparto verniciatura è l'esposizione a miscele complesse, di cui è spesso difficile individuare la composizione. Una valida prospettiva è offerta dalla determinazione dei solventi non metabolizzati nell'urina, per i quali, grazie alle nuove tecnologie, è possibile ottenere un profilo di esposizione.

Parole chiave: monitoraggio biologico; vernici all'acqua; vernici a solvente; idrocarburi aromatici, glicoli, diisocianati.

* *Telefono:* 02 50320116 *Fax:* : 02 50320111
Indirizzo: Via S. Barnaba, 8 – 20122 Milano
E-mail: silvia.fustinoni@unimi.it

Il monitoraggio biologico: concetti generali

La stima del rischio per la salute a seguito di esposizione a sostanze tossiche implica, come elemento fondamentale, la valutazione dell'esposizione. Accanto all'approccio che prevede la misura delle concentrazioni degli agenti pericolosi nell'ambiente di lavoro, il monitoraggio ambientale, esiste la possibilità di determinare la presenza di agenti tossici, come tali o come loro metaboliti nei fluidi biologici, nonché gli effetti che questi esercitano, a livello sub-clinico, sull'organismo. Questo approccio costituisce il monitoraggio biologico (1).

In via di principio il monitoraggio biologico offre l'informazione fondamentale per la valutazione del rischio in quanto, tenendo conto delle caratteristiche fisiologiche dell'individuo e le sue abitudini di vita, integrandole con le sue mansioni lavorative svolte in determinate condizioni ambientali, consente di conoscere quale è la dose realmente assorbita dall'organismo, e perciò in grado di esercitare gli effetti tossici indesiderati.

A questi vantaggi vanno però fatti seguire una serie di condizioni necessarie e di valutazioni di ordine pratico-interpretativo che limitano di fatto l'utilizzo del monitoraggio biologico per solo alcune delle esistenti situazioni lavorative.

Condizione necessaria perchè il monitoraggio biologico possa essere effettuato è che esista una solida base conoscitiva riguardo la tossico-cinetica della sostanza di interesse nell'uomo, ovvero le fasi di assorbimento nell'organismo, distribuzione ai diversi compartimenti corporei, metabolismo ed escrezione.

Il monitoraggio deve tenere conto della necessità di indagare un soggetto sano nel suo ambiente di lavoro, utilizzando campioni biologici poco o scarsamente invasivi, e perciò privilegiando le matrici ematiche e urinarie, nei tempi e nei modi che sono compatibili con la presenza del soggetto nell'ambiente di lavoro, senza ovviamente impattare negativamente sul ciclo produttivo. Devono essere noti adeguati valori di riferimento, quali appunto i livelli presenti nella popolazione generale dei soggetti non esposti e valori limite biologici, ovvero livelli che se non superati sono tali da tutelare la salute del lavoratore. Occorre conoscere se e in che misura esistono fattori di confondimento e modificatori che possono distorcere la lettura del dato biologico, e tra questi vanno sottolineate le abitudini voluttuarie, la dieta, il patrimonio genetico individuale che modulano i livelli degli indicatori biologici, indipendentemente dall'esposizione professionale. Devono inoltre essere disponibili strutture di laboratorio in grado di effettuare misure caratterizzate da elevata qualità analitica, e perciò precise e accurate, con tempi e costi contenuti.

La conferenza americana degli igienisti industriali governativi (ACGIH), a fronte di una lista di valori limite di soglia per l'ambiente di lavoro (TLV) che conta nel 2008 più di 600 sostanze o miscele, fornisce una lista di indici biologici equivalenti (BEI) per soltanto 49 sostanze (2). La Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), del Ministero degli affari sociali tedesco, presenta una lista di circa 110 sostanze per le quali viene proposto un indicatore biologico con un valore limite BAT, EKA o BWL (3). Questo riflette la complessità di affrontare problematiche connesse al monitoraggio biologico, ma anche la penuria di studi che valutano la relazione tra gli indicatori biologici ed esposizione ambientale e/o i danni per la salute. Questo è anche

attribuibile al fatto che le sofisticate tecniche necessarie per effettuare indagini di monitoraggio biologico si sono rese disponibili solo negli anni più recenti.

In ogni caso l'approccio per la valutazione dell'esposizione e/o degli effetti precoci basato sul monitoraggio biologico offre senz'altro uno strumento vantaggioso per completezza di informazione e rappresenta uno strumento importante per la prevenzione dei rischi per la salute dei lavoratori.

Identificazione dei pericoli

Nell'affrontare il monitoraggio biologico del comparto vernici, la prima domanda a cui è necessario dare un risposta è: quali sono gli agenti di rischio per i quali il monitoraggio deve essere messo in atto? Questa domanda implica la conoscenza del ciclo tecnologico di lavorazione di questi prodotti e delle proprietà tossicologiche delle sostanze impiegate. A questo proposito vale la pena di sottolineare come le informazioni relative alla composizione delle vernici siano spesso di difficile reperimento. Per approfondire questi aspetti sono stati presi in esame le caratteristiche peculiari delle vernici in base alla loro classificazione tecnologica e per ciascuna categoria sono state identificate le sostanze che costituiscono gli agenti di rischio (4).

Vernici: definizioni e caratteristiche tecnologiche

Sebbene esistano diverse terminologie nel settore prodotti vernicianti si distingueranno in questa sede le caratteristiche essenziali di vernici e pitture.

Con il termine **vernice** si intende un materiale di rivestimento che forma uno strato (film) polimerico trasparente; con il termine **pittura** si intende un film di rivestimento con effetto coprente e colorato. Sia le vernici che le pitture verranno da ora in poi trattate insieme e genericamente chiamate vernici.

Le funzioni delle vernici e delle pitture sono estetico-decorative e/o di protezione. L'azione protettiva è rivolta principalmente alla protezione dei metalli dalla azione corrosiva dell'ossigeno, dei cloruri e da diversi altri agenti chimici e biologici (ad esempio nell'edilizia, nei cantieri industriali e navali), alla protezione dal danneggiamento meccanico (ad esempio nell'industria dell'arredamento), alla protezione dallo sporco (ad esempio in edilizia, nell'abbigliamento, nelle calzature).

Le vernici possono essere liquide o in polvere. Le **vernici in polvere** si applicano in linee industriali essenzialmente su substrati metallici ad elevata temperatura con tecnologie a spruzzo elettrostatico o a letto fluido; data l'elevata automazione delle procedure applicative e le condizioni controllate non danno luogo a rilevanti emissioni e non verranno ulteriormente trattate. Le **vernici liquide** possono essere a solvente o acquose. Le vernici a solvente hanno contenuti di solvente organico fino al 50% o anche oltre, mentre nelle vernici ad acqua il mezzo disperdente principale è l'acqua pur contenendo spesso solventi organici fino al 5%. Nonostante il maggiore impatto ambientale le vernici a solvente forniscono prestazioni protettive superiori rispetto a quelle all'acqua e per alcuni impieghi sono ancora le maggiormente utilizzate.

I componenti essenziali delle vernici sono: il legante polimerico, il reticolante, i pigmenti e le cariche (inorganiche), i catalizzatori di reticolazione, gli additivi (biocidi, antimuffa, antischiuma, distendenti, stabilizzanti alla luce); se la vernice è liquida tra i componenti c'è infine un mezzo liquido di solubilizzazione o dispersione o diluizione dei reattivi.

Legante. E' il principale componente della vernice, di natura polimerica, spesso reticolato in fase di applicazione.

Reticolante. Componente reattivo che serve a reticolare il polimero legante. In genere è presente in forma di dimeri o trimeri di monomeri molto reattivi (poliisocianati, melammine, poliaziridine). I reticolanti possono contenere tracce dei monomeri da cui sono stati preparati.

Pigmenti e cariche. Sono particelle submicrometriche che vengono introdotte nel legante organico con lo scopo di imprimere colore e di coprire le superfici (abbattono le luce trasmessa). I pigmenti sono a base di biossido di titanio e altri ossidi inorganici (cobalto, manganese), oppure contengono molecole organiche quali le ftalocianine, gli antrachinoni, e altri composti aromatici policoniugati ad alto punto di fusione. Le cariche sono costituite da riempitivi inerti (carbonato di calcio, caolini, argille).

Catalizzatori di reticolazione. Sono costituiti da composti contenenti metalli quali lo stagno e il bismuto, ma anche perossidi (nelle vernici alchidiche) o sostenze acido-basiche.

Solventi. Nelle vernici a solvente sono contenute miscele di idrocarburi soprattutto aromatici (toluene, xileni, escluso il benzene), ma possono esservi anche molti altri componenti più polari quali chetoni, esteri, esteri di etero alcoli, alcoli, etero alcoli, glicoli. Non vi sono in genere solventi clorurati (fino al 50%). Nelle vernici all'acqua vi sono in piccole quantità miscele solventi polari, soprattutto glicoli, etero alcoli, alcoli e chetoni (fino al 5%). Nelle vernici poliuretatiche all'acqua vi è N-metil-2-pirrolidone. Si allega una lista aggiornata dei solventi in uso, suddivisi per le categorie di appartenenza. La lista non deve essere ritenuta esaustiva.

Idrocarburi aromatici: toluene, xileni, etilbenzene, miscele distillate dal petrolio (es: solvesso)

Alcoli, etero alcoli, glicoli: 1-butanolo, 2-butanolo, 2-propanolo, 2-etossietanolo, 2-butossietanolo, dibutossietano, glicole propilenico.

Chetoni: 2-butanone (MEK), metil isobutil chetone (MIBK), metil n-amil chetone, isoforone.

Esteri, esteri di etero alcoli: butil acetato, 2-butilacetato, etilacetato, metossietilacetato, 2-etossietilacetato, 1-metossi-2-propilacetato, 1-etossi-2-propilacetato.

Additivi. Sono molto numerosi e vengono aggiunti a diversi scopi; per questo devono essere identificati di volta in volta.

In Tabella 1 sono riportate alcune delle principali tipologie di vernici (vernici acriliche, vernici alchidiche, vernici epossidiche, vernici poliuretatiche, lattici vinilici) insieme alle loro caratteristiche compositive e ai possibili componenti che possono rilasciare nell'ambiente e perciò presentare un rischio per la salute degli operatori.

Tipi di vernici e loro caratteristiche principali	Campo di applicazione	Identificazione pericoli		
		Emissioni da leganti e reticolanti	Catalizzatori e pigmenti	Solventi
Vernici acriliche Sono formate da polimeri a base di monomeri acrilici come il metil metacrilato che vengono reticolati con trimeri di diisocianati o melammine	Auto (originale e ritocco), edilizia, legno	Dai trimeri di diisocianati: - esametilendiisocianato (HDI), - isoforondiisocianato (IPDI), - metilenebisdifenildiisocianato (MDI) - toluenediisocianato (TDI) Dalla melammina - Formaldeide - MeOH	Sali di stagno Sali di bismuto	Vernice base solvente: miscela solventi aromatici e chetoni Vernici base acqua: vedi lista nel testo
Vernici alchidiche Sono formate da poliesteri di acidi grassi vegetali, glicerina, e acidi oleici che reticolano per ossidazione all'aria, in presenza di catalizzatori.	Edilizia, case, manutenzione, strutture metalliche	-	Idroperossidi Sali di Cobalto	Vernice base solvente: miscela solventi aromatici e chetoni Vernici base acqua: vedi lista nel testo
Vernici epossidiche Sono formate da polimeri del bisfenolo A ed epicloridrina che vengono reticolati con poliamine alifatiche (qualcuno usa ancora le poliamine aromatiche)	Adesivi e strati di fondo nella verniciatura di cantieri, navi, aerei, dando effetto adesivo e anticorrosivo	Da polimeri del bisfenolo A ed epicloridrina: bisfenolo A ed epicloridrina Dalle poliamine: amine alifatiche e aromatiche	nessuno	Vernici base acqua: vedi lista nel testo
Vernici poliuretaniche Sono formate da poliesteri reticolati con poliisocianati	Legno, pelle, anticorrosione in cantieri, manutenzione strutture in metallo in edilizia, navi, ritocchi auto	Dai trimeri di diisocianati: - esametilendiisocianato (HDI), - isoforondiisocianato (IPDI), - metilenebisdifenildiisocianato (MDI) - toluenediisocianato (TDI)	Sali di stagno Sali di bismuto	Vernice base solvente: miscela solventi aromatici e chetoni Vernici base acqua: vedi lista nel testo

Poliuretatiche all'acqua poliuretani già formati che vengono reticolati con poliaziridina o epossilani	Cuoio Carta Tessuti Arredo	Dalla poliaziridina: aziridina	nessuno	Vernici base acqua: N-metil-2-pirrolidone
Lattici vinilici Copolimeri del PVC Non reticolano, filmano solo	Edilizia pitture murali	nessuno	nessuno	Vernici base acqua: vedi lista nel testo

Tabella 8 Alcune delle principali tipologie di vernici insieme alle loro caratteristiche compositive e ai possibili composti chimici che possono rilasciare nell'ambiente e perciò presentare un rischio per la salute dei lavoratori

Monitoraggio biologico del comparto vernici

In Tabella 2 sono riportate le sostanze presenti nelle vernici per le quali sono stati individuati degli indicatori biologici nelle liste dell'ACGIH 2008 (2), della DFG 2008 (3) e della SIMLII 2002 (4). Si tratta di 17 sostanze chimiche nelle quali esiste almeno un indicatore biologico. Nella maggior parte dei casi si tratta di composti organici che sono contenuti come solventi. Fondamentale nella identificazione dei composti risulta l'utilizzo, oltre che del nome della sostanza, del numero di CAS; infatti molte delle sostanze, specialmente i derivati dei glicoli, possono essere indicati con nomi diversi. Oltre ad indicatori biologici di esposizione a solventi esistono anche indicazioni per la valutazione dell'esposizione a bisfenolo A e 4,4'-metilenedifenilisocianato (MDI), due monomeri reattivi che possono essere rilasciati dai reticolanti delle vernici epossidiche (bisfenolo A), alchiliche e poliuretatiche. Infine la valutazione del Co nel sangue o nelle urine può essere utile nel caso le vernici contengano sali di cobalto come catalizzatori (vernici alchiliche), anche se il loro contenuto è molto basso.

Nonostante gli indicatori biologici siano numerosi, in letteratura gli studi sul monitoraggio biologico dell'esposizione nel comparto vernici sono pochi. Essi possono essere suddivisi in diverse categorie, a seconda del rischio chimico sul quale si sono focalizzati: esposizione a solventi aromatici (toluene, xilene ed etilbenzene in vernici a base solvente) (6,7); esposizione a glicoli e loro derivati (vernici a base acqua) (8,9); esposizione a metalli (Pb in vernici ancora in uso in paesi in via di sviluppo); esposizione a isometilenediisocianato (HDI) utilizzando la esametildiamina urinaria (vernici acriliche e poliuretatiche) (10).

Agente chimico Numero di CAS	agenzia	Indicatore biologico	Tempo campionamento	Limite biologico proposto	note
Acetone [67-64-1]	ACGIH	Acetone urina	ft.	BEI 50 ng/L	NS
	DFG	Acetone urina	ft.	BAT 80 mg/L	
	SIMLII	Acetone urina	fine primo emi turno	LBE 56 mg/L	
Alcol metilico [67-56-1]	ACGIH	Metanolo urinario	ft.	15 mg/L	NS, B
Bisfenolo A [80-05-7]	DFG	Bisfenolo A rilasciato dopo idrolisi	ft.	BAT 80 mg/L	
2-butossietanolo [111-76-2]	ACGIH	Acido butossiacetico urinario	ft.	BEI 200 mg/g creatinina	
	DFG	Acido butossiacetico urinario Acido butossiacetico totale urine	ft.f.s.l. ft.f.s.l.	BAT 100 mg/L BAT 200 mg/L	
2-etossietanolo [110-80-5] 2-etossietil acetato [111-15-9]	ACGIH	Acido 2-etossiacetico urine	ft.f.s.l.	100 mg/g creatinina	
2-butanone (MEK) [78-93-3]	ACGIH	2-butanone urina	ft.	BEI 2 mg/L	
	DFG	2-butanone urina	ft.	BAT 5 mg/L	
	SIMLII 2002	2-butanone urina	fine primo emi turno	LBE 2 mg/L	
1-butanolo [71-36-3]	DFG	n-butil alcol urinario	i.n.t. ft.	BAT 2 mg/ g creatinina BAT 10 mg/ g creatinina	
Cobalto e suoi composti [7440-48-4]	ACGIH	Co sangue Co urine	ft.f.s.l. ft.f.s.l.	15 ug/L 1 ug/L	B

	DFG	Co urine	non fissato	EKA	
1-etossi-2-propanolo [1569-02-4]	DFG	1-etossi-2-propanolo urine	ft.	BAT non stabilito	
1-etossi-2-propilacetato [54839-24-6]	DFG	1-etossi-2-propanolo urine	ft.	BAT non stabilito	
Etilbenzene [100-41-4]	ACGIH	acidi mandelico e fenilglicosilico urina etilbenzene aria fine espirazione	ft.f.s.l. non critico	BEI 0.7 g/g creat -	NS, SQ SQ
	DFG	2 and 4-etilfenolo urine acidi mandelico e fenilglicosilico urina	ft.f.s.l., ft ft.f.s.l., ft	EKA EKA	
Metil isobutil chetone (MIBK) [108-10-1]	ACGIH	Metilisobutilchetone urina	ft.	BEI 2 mg/L	
	DFG	Metilisobutilchetone urina	ft.	BAT 3.5 mg/L	
	SIMLII 2002	Metilisobutilchetone urina	fine primo emi turno	LBE 2.2 mg/L	
4,4-Metilenedifenilisocianato (MDI) [101-68-8]	DFG	4,4'-diaminodifenil- metano urina	ft.	BLW 10 ug/L	
N-metil-2-pirrolidone [872-50-4]	ACGIH	5-idrossi-N-metil-2- pirrolidone urina	ft.	BEI 100 mg/L	
	DFG	5-idrossi-N-metil-2- pirrolidone urina	ft.	BAT 150 mg/L	
Toluene ^s [108-88-3]	ACGIH 2008	Acido ippurico urina Toluene ematico o-cresolo urina	ft. p.u.t.s.l ft.	BEI 1.6 g/g creat BEI 0.05 mg/L BEI 0.5 mg/L	B, NS B
	DFG 2008	toluene ematico o-cresolo urina	ft. ft.f.s.l.	BAT 1.0 mg/L BAT 3.0 mg/L	
	SIMLII 2002	toluene urinario	fine primo emi turno ft.	LBE 60 ug/L LBE 73 ug/L	

Xileni (tutti gli isomeri) [1330-20-7]	ACGIH	Acidi metilippurici urina	ft.	BEI 1.5 g/g creatinina	
	DFG	Xilene ematico Acidi metilippurici urina	ft. ft.	BAT 1.5 mg/L BAT 2000 mg/L	
	SIMLII 2002	Xilene ematico	fine primo emi turno	LBE 110 ug/L	
<p>ACGIH Conferenza degli Igienisti Industriali Governativi Americani, DFG Ministero Affari Sociali Tedesco.</p> <p>ft. fine turno; i.n.t. inizio nuovo turno; ft.f.s.l. fine turno fine della settimana lavorativa; p.u.t.s.l prima ultimo turno settimana lavorativa.</p> <p>BEI indice biologico di esposizione; BAT valore biologico tollerabile; EKA valori biologici corrispondente a livelli ambientali per sostanze cancerogene; BLW valore biologico che indica la necessità di adottare misure protettive per limitare l'esposizione; LBE limite biologico equivalente.</p> <p>NS non specifico, B presenza di valori di background nella popolazione non esposta; Sq semi-quantitativo.</p> <p>§ACGIH nel 2009 ha inserito una nota di intenzione di modifica per gli indicatori biologici di esposizione a toluene. Nella intenzione è stato eliminato l'acido ippurico ed è stato introdotto il toluene urinario.</p>					

Tabella 2 Riassunto dei gli indicatori disponibili per il monitoraggio biologico dell'esposizione a vernici, secondo ACGIH 2008, DFG 2008 e SIMLII 2002

Nel caso dell'esposizione a solventi aromatici, le esperienze sono supportate dalla maggior disponibilità di indicatori biologici sia tradizionali (metaboliti dei solventi), che di più recente concezione, come la misura dei solventi non metabolizzati escreti in urina. Numerosi sono infatti gli studi che mostrano come i solventi non metabolizzati misurati nell'urina siano ben correlati con l'esposizione aerodispersa e possano essere adottati come validi indicatori biologici (11). Un esempio è quello del toluene urinario, per il quale l'ACGIH nel 2009 indica l'intenzione di adottarlo tra gli indicatori biologici di esposizione a toluene, rimuovendo invece l'utilizzo del poco specifico acido ippurico. Essendo inoltre la procedura per la misurazione dei solventi non metabolizzati nell'urina semplice, specifica e sensibile, questi indici si prestano ad essere adottati nel caso di miscele complesse, dove tutti i componenti della miscela possono essere misurati con una sola procedura analitica (12).

Più complessa risulta invece la valutazione dell'esposizione a solventi polari presenti nelle vernici a base acqua. Questi sono prevalentemente derivati dei glicoli etilenico e propilenico e possono contare anche fino a 30 diverse molecole. Le procedure per la misura dei metaboliti di queste sostanze prevedono procedure abbastanza complesse, che variano a secondo delle sostanze da misurare. Inoltre la evoluzione delle formulazioni, con la sostituzione dei prodotti ad elevata tossicità con nuovi prodotti meno tossici, rende difficile disporre di tutti gli indici biologici necessari in tempo reale. Una proposta interessante è quella di utilizzare, anche in questo caso, i solventi tal quali nelle urine come possibili indicatori di esposizione (9).

Recentemente si è focalizzato l'interesse sull'esposizione a diisocianati monomeri, che possono essere rilasciati dai polidiisocianati presenti come reticolanti nelle vernici poliuretaniche e acriliche; questi composti possono costituire significativi agenti di rischio, specialmente in alcune tipologie lavorative come le carrozzerie artigianali nelle quali le condizioni igieniche possono essere scadenti, e sono stati associati all'insorgenza di asma professionale. Per la valutazione dell'esposizione a isometilenediisocianato (HDI) è stata proposta la esametilendiamina urinaria, che però si è rivelata aspecifica; rimane perciò aperta la necessità di identificare indicatori utili per il monitoraggio biologico di queste molecole.

Per concludere, il fattore di complessità più rilevante nel condurre studi di monitoraggio biologico nel comparto vernici è che ci si trova di fronte ad una miscela complessa, i cui componenti sono spesso di difficile individuazione. La prospettiva di utilizzare la determinazione delle sostanze non metabolizzate presenti nelle urine, attuabile almeno nel caso dei solventi, è interessante e apre nuove prospettive per ottenere un profilo di esposizione complesso. Naturalmente, una delle sfide nella valutazione dei rischi per la salute degli operatori esposti è l'interpretazione di questi dati; bisogna infatti ricordare che esistono solo limiti biologici per esposizione a singoli composti, mentre non si dispone di un modello per la gestione del rischio chimico in presenza di sostanze in miscela.

Bibliografia

1. Alessio L., Bertazzi P.A., Forni A., Gallus G., Imbriani M. – Il monitoraggio biologico dei lavoratori esposti a tossici industriali – Maugeri Foundation Books – Pavia (2000)
2. American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) – TLVs and BEIs based on the documentation of the threshold limit values for chemical substances and physical agents & biological indices – ACGIH – Cincinnati, U.S.A (2008)
3. Deutsch Forschungsgemeinschaft (DFG) – List of MAK and BAT values 2008 – Report No 44 – Weinheim: DFG, WILEY-VCH – Germany (2008)
4. Ghittori S., Alessio A., Maestri L., Negri S., Sgroi M., Zandra P. 2002. Schede informative per il monitoraggio biologico. *Giornale Italiano Medicina Lavoro Ergonomia* 25 (Suppl. 3). pp. 1-149.
5. Vernici, materiali, tecnologie, proprietà – A cura di Turri S. – Casa Editrice Ambrosiana – Milano (2007)
6. Vitali M., Ensabella F., Sella D., Guidotti M. – Exposure to organic solvents among handicraft car painters: a pilot study in Italy – *Ind Health*; 44: 310-317 (2006)
7. Chang F-K., Chen M-L., Cheng S-F., Shin T-S., Mao I-F. – Dermal absorption of solvents as a major source of exposure among shipyard spray painters – *J Occup Environ Health*; 49: 430-436 (2006)
8. Laitinen J., Pulkkinen J. – Biomonitoring of 2-(2-alkoxyethoxy)ethanols by analyzing urinary 2-(2-alkoxyethoxy)acetic acids; *Toxicol Lett* 156: 117-126 (2005)
9. Laitinen J., Liesivuori J., Harvima R. – Evaluation of exposure to 1-alkoxy-2-propanols and 1-(2-methoxyethoxy)-2-propanol by the analysis of the parent compounds in urine – *Toxicol Lett* 162: 186-194 (2006)

10. Prock A., Yu F., Vlaanderen J., Tielmens E., Preller L., Bobeldijk I., Daddens JA., Baur X., Heederik D. – Dermal, inhalation, and internal exposure to 1,6-HDI and its oligomers in car body repair shop workers and industry spray painters – *Occup Environ Med* 63: 624-631 (2006)
11. Imbriani M., Ghittori S. – Gases and organic solvents in urine as biomarkers of occupational exposure: a review – *Int Arch Occup Environ Health*; 78: 1-19 (2005)
12. Fustinoni S., Giampiccolo R., Pulvirenti S., Buratti M., Colombi A. – Headspace solid-phase microextraction for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in urine – *J Chromatogr B*; 723: 105-115 (1999)

Monitoraggio ambientale: dal luogo di lavoro all'ambiente di vita

D. Cottica*, E. Grignani

Centro Ricerche Ambientali, Fondazione Salvatore Maugeri, IRCCS, Pavia

Riassunto. Le attività di verniciatura comportano la potenziale esposizione ad agenti chimici nell'ambiente di lavoro e di vita. Negli ambienti di lavoro l'esposizione può avvenire prevalentemente per via inalatoria a causa della potenziale aerodispersione dei componenti delle vernici ma anche per via cutanea a seguito del contatto con superfici sporche; negli ambienti di vita l'esposizione può derivare dalle immissioni degli impianti di emissione convogliata posti a presidio degli ambienti di lavoro o per evaporazione dei solventi residui delle vernici applicate a strutture, mobili, oggetti.

A seguito dei sempre più consistenti interventi di contenimento dell'esposizione professionale attuati nelle aziende, si può rendere necessario, ai fini della prevenzione e della sorveglianza sanitaria, distinguere fra esposizione professionale e nell'ambiente di vita. La tipologia degli agenti chimici utilizzati e le loro caratteristiche chimico fisiche nonché le concentrazioni che si riducono tendenzialmente a zero rendono indispensabile l'applicazione di metodiche di campionamento ed analisi sempre più affidabili in termini di specificità e sensibilità. Il lavoro vuol presentare succintamente il percorso logico per l'individuazione degli agenti chimici presenti (classi chimiche e stato fisico) e gli strumenti disponibili per la loro determinazione in aria.

Parole chiave: agenti chimici; monitoraggio ambientale; campionamento e analisi; vapori; particolati.

Introduzione

I prodotti utilizzati per le attività di verniciatura sono in continua evoluzione sia per le loro caratteristiche tecnologiche al fine del miglioramento del prodotto finale (resistenza, protezione, funzionalità, ecc.) sia per la tutela della salute e dell'ambiente. Questi obiettivi hanno progressivamente introdotto materiali esenti da agenti chimici cancerogeni, con sempre minor presenza di solventi organici, ad elevato residuo secco, con componenti allo stato di particolato solido.

* Telefono: 0382 592300 Fax: 0382 592072

Indirizzo: Via Salvatore Maugeri, 10 – 27100 Pavia

E-mail: danilo.cottica@fsm.it

Gli igienisti industriali, deputati professionalmente alla determinazione degli agenti chimici per misurare la potenziale esposizione degli operatori negli ambienti di lavoro e della popolazione negli ambienti di vita, hanno quindi dovuto adeguare i loro metodi di campionamento ed analisi all'evoluzione tecnologica dei prodotti vernicianti e quindi all'individuazione degli agenti chimici introdotti (catalizzatori, vernici all'acqua), alle loro caratteristiche chimico-fisiche (vernici in polvere, nanomateriali), alla sensibilità strumentale necessaria per quantificare livelli di concentrazione sempre più bassi (microgrammi o anche nanogrammi per metro cubo).

I metodi di determinazione prevedono l'utilizzo di sistemi di campionamento sempre più specifici e la strumentazione analitica è sempre più selettiva e sensibile; si va dai campionamenti ad aspirazione forzata ai sistemi a diffusione, dai filtri a porosità specifica ai substrati adsorbenti o assorbenti preimpregnati, dai selettori granulometrici ai substrati specifici per classi di composti. Per quanto riguarda le determinazioni di sostanze aerodisperse ci si è orientati verso i campionamenti personali perché meglio rappresentano l'esposizione dell'operatore e/o del cittadino durante le sue attività.

Di seguito s'illustreranno le procedure per l'individuazione degli agenti chimici soprattutto negli ambienti di lavoro in funzione delle loro caratteristiche chimico-fisiche e le metodiche disponibili per la loro quali-quantificazione con particolare riguardo al loro stato fisico: vapori, particolati, nanomateriali; è tuttavia evidente che in modo analogo, con opportuni adeguamenti le metodiche applicate negli ambienti di lavoro possono essere trasferite agli ambienti di vita.

Analisi iniziale di rischio

La valutazione dell'esposizione ad agenti chimici prevede un'analisi iniziale di rischio durante la quale, con il concorso delle figure della prevenzione ed in particolare dell'Igienista Industriale e del Medico Competente, vanno acquisite informazioni e formulate ipotesi. Nella tabella 1 vengono riassunte le informazioni necessarie per l'analisi iniziale del rischio e le ipotesi che ne possono derivare.

Dalla disamina delle informazioni verranno formulate ipotesi sulle potenziali fonti/fasi inquinanti (punti emissione, operazioni critiche); vie di penetrazione; tempi d'esposizione (durata del turno di lavoro e periodi rappresentativi di esposizioni potenzialmente diverse); efficacia delle misure di prevenzione (impiantistica, procedurale, DPI se utilizzati).

Di particolare rilevanza nell'ambito dell'analisi iniziale di rischio è l'individuazione dei *Gruppi Omogenei di Esposizione (G.O.E.)*: la identificazione dei G.O.E. nell'ambito di un'attività lavorativa prende in considerazione le mansioni e viene definita durante uno o più sopralluoghi conoscitivi con interviste ai capi reparto, ai rappresentanti dei lavoratori, ai lavoratori stessi; all'interno di una mansione possono esser individuati più G.O.E. In ambito non occupazionale si può intendere una "popolazione" con abitudini di vita simili.

Oggetto dell'analisi	Formulazione delle ipotesi
Composizione e tossicità delle materie prime, prodotti intermedi e prodotti finiti	Quali agenti di rischio
Condizioni operative del processo (particolare attenzione alle quantità in uso ed alle quantità consumate/anno/mese/die nonché alle fasi di manutenzione ordinaria e straordinaria) Proprietà chimico-fisiche delle materie prime, prodotti intermedi e prodotti finiti (alle condizioni operative) Parametri e modalità operative	Come si generano gli agenti di rischio
Proprietà chimico-fisiche delle sostanze e condizioni ambientali Struttura edilizia, layout, impianti ausiliari, mezzi di prevenzione tecnica	Dove si trovano gli agenti di rischio

Tabella 9 Informazioni necessarie per l'analisi iniziale del rischio e conseguenti ipotesi

Dall'Analisi iniziale di rischio deriva una valutazione cosiddetta "qualitativa o preliminare" dell'esposizione: sulla base delle informazioni esaminate, del sopralluogo effettuato, delle possibili vie di penetrazione, di eventuali misure precedenti anche se datate, di informazioni dirette o di bibliografia relative ad impianti e situazioni simili, di informazioni ricavate da bilanci di massa basati su dati quantitativi affidabili.

Se non può essere esclusa la presenza dell'agente in zona respiratoria dell'operatore o l'eventuale contatto cutaneo si valuta l'esistenza di un rischio e si procede alla misura degli agenti chimici che determinano l'esposizione.

Strategie per la misura degli agenti chimici

In base ai contenuti del D.Lgs. 25/02 la misura degli agenti chimici deve riguardare sia quelli introdotti per via inalatoria che per via cutanea; tradizionalmente quella per via inalatoria è stata la più indagata per cui si dispone di numerose metodiche e strategie per la misura degli agenti chimici aerodispersi; per quella cutanea le metodiche dirette sono reperibili in bibliografia ma non sono sempre validate per cui si ricorre, quando possibile, al monitoraggio biologico anche se questo non consente d'individuare la componente dell'esposizione attribuibile ad una delle due principali vie d'esposizione e quindi fornisce limitate informazioni ai fini degli eventuali interventi di prevenzione.

Per la misura degli agenti chimici aerodispersi la Normativa nazionale riporta alcune Norme UNI EN che indirizzano la scelta delle strategie di campionamento (UNI EN 482/98 e UNI EN 689/97) e delle metodiche/strumenti di misura (UNI EN 481/94; UNI EN838/98; UNI EN 1076/99; UNI EN 1231/99; UNI EN 1232/99; UNI EN 12919/01)

La prima norma di tipo "strategico" è la UNI EN 482/98: "Atmosfera nell'ambiente di lavoro - Requisiti generali per le prestazioni dei procedimenti di misurazione degli agenti chimici" che definisce i requisiti generali di performance delle procedure per la misura degli agenti chimici negli ambienti di lavoro fissando, in particolare, quella che è stata definita "l'incertezza globale" di una misura: "una quantità usata per definire l'incertezza complessiva di un risultato fornito da uno strumento o procedura di misura; è espressa su base relativa da una combinazione di errori sistematici e precisione". La norma riporta anche le specifiche dei requisiti di performance, in funzione dello scopo delle misure, utile per la definizione di una strategia di campionamento e la valutazione dei dati emersi dalle misure eseguite; in una tabella sono indicate l'incertezza globale, il minimo intervallo di misura, il tempo medio di misura.

L'altra direttiva fondamentale per le strategie di misura degli agenti chimici è la UNI EN 689/97: "Atmosfera nell'ambiente di lavoro - "Atmosfera nell'ambiente di lavoro - Guida alla valutazione dell'esposizione per inalazione a composti chimici ai fini del confronto con i valori limite e strategia di misurazione" in cui vengono indicati i processi decisionali e le metodologie utili per misurare le concentrazioni degli agenti chimici aerodispersi, confrontare l'esposizione inalatoria degli operatori con i valori limite, consentire la confrontabilità dei dati nel tempo, definire la periodicità delle misure. Il profilo espositivo di un gruppo omogeneo di lavoratori risulta dalla sovrapposizione di una componente ambientale, rilevabile anche mediante campionamenti statici, e di una componente che dipende dall'attività specifica dell'addetto ad una mansione data e che risente anche di fattori comportamentali, potenzialmente diversi da soggetto a soggetto; se ne deduce che solo mediante campionamenti personali è possibile misurare la concentrazione degli agenti chimici in zona respiratoria, quindi il contributo dell'interazione uomo-impianto e fornire una verifica di conformità ai limiti previsti dalla normativa.

Strategie di campionamento

Il monitoraggio ambientale prevede l'individuazione delle fonti di emissione, la mappatura dell'inquinamento all'interno dell'azienda e la stima dell'esposizione personale degli addetti. L'individuazione delle fonti di emissione avviene generalmente tramite un sopralluogo e se necessario tramite misure di massima che possono anche essere effettuate con sistemi a lettura diretta. La mappatura degli inquinanti e la stima dell'esposizione prevedono invece misure accurate e protratte nel tempo, da qui la necessità di effettuare campionamenti personali e di area.

Campionamenti di area

Volendo descrivere la distribuzione di gas e vapori all'interno dei luoghi di lavoro, si dovrà ricorrere a campionamenti che, per la loro dislocazione, siano capaci di evidenziare con esattezza le varie zone a rischio. Per effettuare questa operazione si ricorre ai cosiddetti campionamenti di area (effettuati cioè in postazione fissa). Tali

campionamenti dovranno essere effettuati nei pressi delle fonti di emissione puntuali, qualora esistano, e in zone a distanza crescente da queste.

Il numero dei campionamenti dipende dalla precisione con cui si vogliono descrivere i flussi di inquinanti. Per una valutazione approfondita, si può ricorrere ad una reticolazione della planimetria dell'ambiente in studio ed alla collocazione dei campionatori statici nei punti di incrocio del reticolo. Tanto più stretto sarà il reticolo, quanto più approfondita sarà la descrizione del flusso degli inquinanti. Questo tipo di campionamenti è molto utile qualora si vogliano effettuare interventi di prevenzione primaria, quali la modifica di un macchinario utilizzato nel ciclo produttivo, la collocazione e il controllo dell'efficienza di impianti di aspirazione, oltre che per la valutazione in generale della ventilazione dell'ambiente.

Campionamenti personali

Il campionamento personale si distingue da quello di area poiché viene effettuato collocando il dispositivo di prelievo sul corpo dell'addetto nell'ambito della zona respiratoria (cioè il più vicino possibile alla bocca e al naso); questi sistemi, essendo collocati nella zona respiratoria dell'operatore e seguendolo in tutti i suoi spostamenti nell'ambito del turno di lavoro, sono in grado di fornire dati attendibili sulla sua esposizione media ponderata per via inalatoria in funzione delle variazioni spazio temporali delle concentrazioni cui sono esposti per le attività svolte.

Indicazioni UNI/EN per la scelta delle tecniche di campionamento e misura

Una volta deciso lo scopo delle misure l'igienista industriale si troverà quindi a dover individuare gli strumenti o i metodi che rispondono alle esigenze ed ai requisiti previsti dalla UNI EN 482/98: strumenti a lettura diretta o metodi di misura indiretta (campionamento ed analisi).

Di fatto nelle due Norme di "strategia" (UNI EN 482/98 e 689/97) è prevista l'applicazione anche di metodiche di campionamento e misura a scopo di "screening" per le quali sono preferibili strumenti a lettura diretta (UNI EN 1231/99), in grado di fornire, nel rispetto dei requisiti di "performance" previsti per lo scopo dalla UNI EN 482/98, numerosi dati in tempi relativamente brevi o brevissimi.

L'attività di normazione, in materia di qualità e metodi standard per la determinazione degli agenti chimici aerodispersi negli ambienti di lavoro, ha posto particolare attenzione ad alcuni requisiti come la selettività, (*EN 14042/03 – Workplace Atmospheres – Guide for the application and use of procedures for the assessment of exposure to chemical and biological agents*): molti sistemi e strumenti di misura non sono sensibili ad uno specifico agente chimico per cui la presenza di altri agenti può influenzare il valore della misura; nel caso il sistema o lo strumento siano impiegati per la misura di più di un agente la sua calibrazione deve tener conto di ciò.

I requisiti di selettività possono variare da caso a caso in funzione della composizione dell'aria da campionare: se la composizione non è a priori nota il sistema o metodo di misura dovrebbe avere un'elevata selettività; se la composizione

è a priori nota il sistema o metodo di misura può avere una selettività inferiore assumendo che il valore determinato è imputabile all'agente da misurare e che la presenza di altri inquinanti non influenzi negativamente il risultato.

I requisiti di "performance" richiesti per la misura degli agenti chimici aerodispersi negli ambienti di lavoro sono poi approfonditi in Norme specifiche per classi di strumenti e scopi delle misure.

Alcune di queste sono utilizzabili in particolare per misure di "screening":

- UNI EN 1231/99: Atmosfera nell'ambiente di lavoro – Sistemi di misurazione di breve durata con tubo di rivelazione. Requisiti e metodi di prova. Prevede l'utilizzo di fiale colorimetriche per misure di breve durata ma esistono anche fiale utilizzate per campionamenti a diffusione e quindi per periodi lunghi di misura;
- UNI CEI EN 45544-1/02: Atmosfere nei luoghi di lavoro – Costruzioni elettriche utilizzate per la rilevazione e misura dirette di concentrazioni di gas e vapori tossici – Prescrizioni generali e metodi di prova.
- UNI CEI EN 45544-2/02: Atmosfere nei luoghi di lavoro – Costruzioni elettriche utilizzate per la rilevazione e misura dirette di concentrazioni di gas e vapori tossici – Prescrizioni sulle prestazioni per apparecchiature utilizzate per la misura di concentrazioni nella gamma dei valori limite.
- UNI CEI EN 45544-3/02: Atmosfere nei luoghi di lavoro – Costruzioni elettriche utilizzate per la rilevazione e misura dirette di concentrazioni di gas e vapori tossici – Prescrizioni sulle prestazioni per apparecchiature utilizzate per la misura di concentrazioni molto superiori ai valori limite.
- UNI CEI EN 45544-4/02: Atmosfere nei luoghi di lavoro – Costruzioni elettriche utilizzate per la rilevazione e misura dirette di concentrazioni di gas e vapori tossici – Guida alla scelta, installazione, uso e manutenzione.

Altre Norme sono utilizzate per misure di tipo "indiretto" (campionamento ed analisi in laboratorio) quindi più indicate per campionamenti personali relativi a lunghi periodi di prelievo ed agenti chimici cancerogeni o molto tossici:

- UNI EN 838/98: Atmosfera nell'ambiente di lavoro - Campionatori diffusivi per la determinazione di gas e vapori. Requisiti e metodi di prova.
- UNI EN 481/94: Atmosfera nell'ambiente di lavoro – Definizione delle frazioni granulometriche per la misurazione delle particelle aerodisperse.
- *UNI EN 1076/99 Atmosfera nell'ambiente di lavoro - Tubi di assorbimento mediante pompaggio per la determinazione di gas e vapori. Requisiti e metodi di prova.*
- *UNI EN 1232/99: Atmosfera nell'ambiente di lavoro - Pompe per il campionamento personale di agenti chimici. Requisiti e metodi di prova.*
- *UNI EN 12919/01: Atmosfera nell'ambiente di lavoro - Pompe per il campionamento di agenti chimici con portate maggiori di 5 l/min. Requisiti e metodi di prova.*

- *UNI EN ISO 16017-1/luglio 2002: Aria in ambienti confinati, aria ambiente ed aria negli ambienti di lavoro – Campionamento ed analisi di composti organici volatili mediante tubo di adsorbimento/desorbimento termico/cromatografia gassosa capillare. Campionamento mediante aspirazione con pompa.*
- *EN 14042/03 – Workplace Atmospheres – Guide for the application and use of procedures for the assessment of exposure to chemical and biological agents.*
- *EN 13890/02 – Workplace Atmospheres – Procedure for measuring metals and metalloids in airborne particules. Requirements and test methods.*

In sintesi i sistemi di campionamento ed analisi devono possedere specifici requisiti di “*performance*” come previsto dalle Norme riportate in allegato al D.Lgs. 81/08; altre metodiche ufficiali utilizzabili sono quelle validate da NIOSH, OSHA, HSE, DFG. Nel caso sia necessario utilizzare nuove metodiche deve essere fornita un’idonea documentazione che ne dimostri le “*performance*”; nei metodi devono essere specificati la concentrazione minima rilevabile (LDD o LOD - Limit of Detection) ed il Limite di Quantificazione (LDQ o LOQ - Limit of Quantitation).

Rimandando al testo della EN 14042/03 per l’eventuale approfondimento, di seguito si vogliono riassumere le indicazioni che l’igienista industriale dovrebbe valutare per la scelta delle procedure, l’installazione, l’uso e la manutenzione di strumenti per la determinazione della concentrazione di agenti chimici nell’aria degli ambienti di lavoro.

Metodi di determinazione per via indiretta

Quando non si dispone di strumenti a lettura diretta o quando si intende procedere a campionamenti di inquinanti per i quali non esistono tali strumenti, o ancora quando si desidera effettuare campionamenti di tipo personale, si ricorre a sistemi di captazione degli inquinanti su varie tipologie di supporti capaci di trattenerli. La determinazione quantitativa degli inquinanti avviene poi successivamente in laboratorio, dopo rimozione dal substrato di captazione. Il campionamento delle sostanze aerodisperse può avvenire con due modalità diverse: in maniera attiva, applicabile a gas, vapori particellati, o per diffusione, applicabile a gas e vapori organici ed inorganici. Nel campionamento attivo si ricorre al passaggio forzato dell’aria inquinata, generalmente tramite una pompa, attraverso un substrato di captazione degli inquinanti. Nel campionamento per diffusione, invece, la captazione degli agenti chimici avviene per la loro migrazione, in funzione di un gradiente di concentrazione, dall’aria al substrato di campionamento.

Il campionamento attivo

Indipendentemente dalla natura chimico-fisica dell’inquinante (gas, vapore, particellato), un campionamento attivo si basa sul prelievo di un certo volume di aria con un dispositivo che aspira l’aria, contenente i potenziali inquinanti, attraverso un

opportuno sistema di captazione; ad oggi lo strumento universalmente utilizzato è la pompa.

Il campionamento per diffusione

Tutti i campionatori diffusivi (o passivi) sono costruiti in modo da avere il substrato adsorbente con sopra una camera di diffusione delimitata da un setto poroso. Dentro la camera, che non risente delle turbolenze esterne, si crea un flusso laminare che garantisce il rispetto delle leggi di Fick che regolano la diffusione, mentre il setto poroso permette gli scambi con l'esterno. In pratica "la pompa", per questo tipo di campionatore, è costituita dal gradiente di concentrazione che si crea all'interno della camera di diffusione. Il gradiente crea un trasporto continuo delle molecole di inquinante dall'esterno verso il substrato adsorbente, per questa ragione il fenomeno descritto viene anche indicato come pompa molecolare. Per garantire l'efficacia dell'adsorbimento viene scelto un idoneo adsorbente in funzione delle caratteristiche chimico fisiche delle sostanze da determinare; il campionatore può essere planare, radiale o a tubo a seconda della portata equivalente desiderata; il campionatore viene esposto per un periodo di tempo definito; i composti organici volatili (ma anche alcuni inorganici) migrano per diffusione sui substrati dove sono trattieneuti e successivamente deadsorbiti mediante solvente o per via termica; l'analisi strumentale dipende dalla tipologia di sostanze da determinare e dal substrato impiegato; possono essere utilizzati anche substrati preimpregnati con reattivi specifici. La geometria dei campionatori diffusivi in genere permette portate equivalenti abbastanza basse, che si aggirano sui 15-30 ml/min. Negli anni '90 è stato però messo a punto un campionatore denominato radiello® che sfrutta una simmetria costruttiva di tipo radiale ed è in grado di raggiungere portate equivalenti di 80-100 ml/min.; ciò consente, almeno nel caso dei solventi, un utilizzo del radiello® del tutto sovrapponibile a quello di un normale campionamento attivo effettuato con una pompa personale ed una fiala di carbone attivo. Questo tipo di campionatore permette l'utilizzo di substrati deadsorbibili sia chimicamente che termicamente.

Sistemi di campionamento e misura per il particolato aerodisperso

Principio del metodo: l'aria ambiente viene aspirata attraverso un ingresso ben definito ed un selettore aerodinamico di particelle in modo che le polveri siano suddivise in frazioni predefinite che si depositano su un substrato di raccolta che può essere un filtro in estere cellulosico, spugna porosa, superficie impattante, o una loro combinazione; l'analisi può essere di tipo ponderale (aspecifica) o specifica con idonea strumentazione analitica.

Il particolato è una miscela eterogenea di particelle solide e liquide che grazie alle caratteristiche aerodinamiche (stato fisico, forma, dimensioni e densità) possono rimanere in sospensione nell'aria per tempi prolungati; la distribuzione granulometrica e la composizione chimica sono decisamente dipendenti dal processo che le origina, sono variabili nello spazio e nel tempo in funzione delle condizioni di ventilazione locale e generale.

Il campionamento con selezione dimensionale delle particelle in sospensione nell'aria, dettato dall'esigenza di stimare le frazioni che interessano le principali regioni dell'albero respiratorio, ha sostituito progressivamente il campionamento delle polveri totali sospese; contemporaneamente sono state approfondite le conoscenze sulle fonti di emissione, sulla distribuzione granulometrica e sulla composizione chimica di ognuna delle frazioni del particolato che possono penetrare nell'albero respiratorio.

Il diametro aerodinamico (DA) delle particelle costituisce l'elemento fondamentale che determina il comportamento delle particelle nell'aria, la deposizione nelle varie regioni dell'albero respiratorio, la necessità di campionamento con selezione dimensionale specifica, la definizione della composizione chimica e i riflessi tossicologici.

Campionamento della frazione respirabile

In base alla definizione internazionale sono stati sviluppati nella pratica essenzialmente due tipi di campionatori per la frazione respirabile (FR), aventi una diversa dimensione di *cut-off*, ma basati ambedue sul principio di separazione ciclonica: il ciclone di tipo Casella o SIMPEDS (BMRC) avente la dimensione di taglio a 5 µm e il ciclone di nylon (ACGIH) con una dimensione di taglio a 3.5 µm. Recenti studi sperimentali effettuati da diversi autori hanno concluso che il ciclone di nylon da 10 mm approssima in modo accettabile i nuovi criteri ISO-CEN-ACGIH per il campionamento della FR, quando viene utilizzato ad una portata di 1.7 l/min, mentre per il ciclone di tipo Casella si ottiene la migliore sovrapposizione con una portata di 2,2 l/min. Ciò comporta la raccolta di quantità di particolato molto esigue, soprattutto nel caso di concentrazioni dell'inquinante molto basse e vicino al limite di rivelabilità (o quantificazione) del metodo adottato; un nuovo tipo di ciclone personale sviluppato di recente opera a 4.2 l/min per la raccolta della FR e a 1.6 per quella toracica (PM₁₀); lo strumento, quindi, consente di campionare una maggiore quantità di polvere della FR e quindi di aumentare la sensibilità del metodo di analisi strumentale eventualmente utilizzato dopo la ponderale al fine di quali-quantificare agenti chimici di particolare interesse tossicologico presenti nel particolato.

Campionamento della frazione inalabile

Alla fine degli anni 70 fu sviluppato il concetto di inalabilità in relazione all'efficienza di campionamento dalla testa umana durante l'atto respiratorio attraverso il naso e/o la bocca. Nel caso del prelievo della frazione inalabile (FI), che va a sostituire la vecchia frazione totale delle polveri aerodisperse, sono stati progettati e commercializzati strumenti in grado di effettuare i prelievi conformemente alle nuove specifiche (ad esempio il campionatore IOM).

Campionamento della frazione toracica

Il monitoraggio della frazione toracica ha ricevuto finora poca attenzione da parte dell'igiene industriale, per ciò, non esistono praticamente TLV basati su questo parametro e gli strumenti disponibili per il campionamento personale sono pochi. L'importanza del prelievo di questa frazione è determinata dalle recenti evidenze

scientifiche che suggeriscono una serie di effetti sanitari negativi a carico dell'apparato respiratorio e cardiovascolare da parte delle particelle con dimensioni aerodinamiche al di sotto di 10 µm. Queste evidenze sono emerse essenzialmente nel caso dell'inquinamento delle aree urbane. La convenzione per la frazione toracica, definita negli USA PM₁₀, usata per il monitoraggio della qualità dell'aria è simile, ma non perfettamente sovrapponibile alla curva corrispondente alla convenzione toracica indicata dall'ISO-CEN-ACGIH. Recenti studi sperimentali, basati sul riadattamento di strumenti sviluppati per il prelievo di altre frazioni, hanno mostrato il migliore adattamento alla curva della convenzione toracica del ciclone GK 2.69, operante alla portata di 1.6 l/min, piuttosto che i campionatori del tipo IOM dotati di strati separatori in schiuma poliuretanic.

Metalli e metalloidi nel particolato aerodisperso

Di particolare interesse nell'ambito degli agenti chimici correlati ai processi di verniciatura può essere la quali-quantificazione dei metalli e metalloidi presenti nel particolato aerodisperso: i campioni vengono raccolti facendo passare l'aria ambiente attraverso un filtro montato su un campionatore in grado di raccogliere la frazione inalabile o quella respirabile in funzione del TLV previsto per il metallo o il metalloide d'interesse. Il substrato di raccolta, generalmente un filtro in estere celluloso, viene analizzato con idonea strumentazione analitica: XRFS; ICP-AES; ICP-MS; AAS.

Nanoparticelle (NP)

Nel 1998 Preining definì le polveri ultrafini come quelle aventi un diametro inferiore a 100 nm. Analogamente la Royal Society nel 2004 ha proposto una definizione della nanotecnologia che porta a definire le nanoparticelle come quelle aventi diametro inferiore a 100 nm.

La ISO 2004 definisce una nanoparticella come “una particella con un diametro sufficientemente piccolo per proprietà chimiche e fisiche...Un diametro superiore nominale ma non esclusivo per le nanoparticelle è di 40 nm”.

Fintantoché non saranno disponibili informazioni sui meccanismi di azione biologica associati alle NP, non vi è certezza sulla più appropriata tecnica di misura per determinare l'esposizione lavorativa. Sulla base delle conoscenze disponibili, numerosi sono i parametri con potenziale rilievo sanitario che occorrerebbe conoscere per caratterizzare l'esposizione alle NP.

Per la valutazione dell'esposizione, e della dose, oltre alle informazioni tradizionali sulla massa, e la sua caratterizzazione, sarebbero necessari dati sulla distribuzione dimensionale, sul numero e/o sulla area superficiale, e, possibilmente, sul chimismo superficiale delle particelle. Benché esistano le tecniche appropriate alla misura di questi parametri, solo alcune di queste tecniche sono applicabili per la determinazione routinaria dell'esposizione.

Nella tabella 2 vengono indicati i potenziali sistemi di campionamento ed analisi per le NP e le loro principali caratteristiche. Poiché le attuali conoscenze suggeriscono che le regioni di scambio gassoso sono potenzialmente più suscettibili alle NP, la frazione da prelevare dovrebbe essere quella respirabile.

Misura	Metodo	Commento
Massa	Campionatore personale con separazione in classi dimensionali	Attualmente non esiste un dispositivo che campioni la frazione con un taglio nell'intervallo dimensionale del nanometro ma, potrebbe essere sviluppato. Un dispositivo statico potrebbe superare i problemi di campionamento
Numero	Optical Particle Counter	Non rilevabili particelle minori di 300 nm
	Condensation Particle Counters (CPC)	Analisi in tempo reale di particelle fino a 100 nm
	Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)	Analisi in tempo reale e suddivisione delle particelle in classi dimensionali, si basa sulla mobilità elettrica delle particelle; intervallo da 3 a 800 nm
	Electrical Low Pressure Impactor (ELPI)	Analisi in tempo reale, si basa sulla separazione inerziale e la carica delle particelle. Misura della concentrazione numerica. Raccolta dei campioni
Area di superficie	Epiphaniometer	Misura la radioattività indotta delle particelle che è proporzionale all'area superficiale attiva
	Caricatori a diffusione	Misura dell'area superficiale attiva sotto 100 nm in funzione dell'aderenza alla superficie di ioni positivi. Necessitano di preseparatori
	BET	Si basa sulla misura dell'assorbimento di un gas (N_2) sulla superficie delle particelle
Analisi di immagine	Scanning Electron-Microscopes (SEM); Transmission Electron-Microscopes (TEM)	Analisi indiretta dell'area proiettata delle PN. I campioni possono essere raccolti da campionatori personali o campionatori statici a selezione dimensionale

Tabella 2 Metodi per la misura di NP/UF

Campionamento con selezione dimensionale nell'ambiente esterno

Per quanto riguarda l'outdoor già nella metà degli anni 80 si è cominciato a spostare l'attenzione dalle particelle totali sospese (TSP) a quelle con diametro aerodinamico $< 10 \mu m$ (PM 10) che interessano la regione tracheobronchiale dell'apparato respiratorio.

Nel 1987 l' EPA ha introdotto limiti anche per il particolato con diametro aerodinamico mediano $< 2.5 \mu m$ che comprende le particelle che interessano le piccole vie aeree e gli alveoli.

Il PM 10 è stato anche suddiviso in due sottofrazioni: PM 10-2.5 e PM 2.5 denominate rispettivamente "coarse" o particolato grossolano e "fine" o particolato fine.

La composizione chimica varia in funzione delle fonti di origine: gas di scarico degli autoveicoli con motore a ciclo diesel, a ciclo otto, riscaldamento domestico e industriale, processi industriali, risospensione delle polveri sedimentate a causa del traffico o del vento.

I componenti più ricorrenti e presenti in quantità maggiore sono: il carbonio elementare e organico, composti organici (es. IPA), i silicati, solfati e nitrati, i metalli pesanti (Pb, Cd, Hg, Cr, Ni, Va, ecc.) presenti in quantità inferiore rispetto agli elementi terrigeni (Al, Fe, K, ecc.).

Nelle frazioni più fini si concentrano le sostanze di maggior interesse tossicologico che derivano principalmente da processi di combustione: IPA, metalli pesanti, sostanze organiche adsorbite in particelle dotate di maggiore superficie specifica.

Nelle frazioni più grossolane sono contenuti silicati solfati e nitrati che presentano attività tossicologiche di gran lunga inferiore.

Il PM 2.5 (fine) contiene prevalentemente particelle primarie e secondarie che derivano da processi di combustione, il PM 10-2.5 ("coarse") contiene la maggior parte dei silicati e materiali della crosta terrestre di origine naturale.

Si può affermare in generale che la composizione delle particelle grossolane, fini, e ultrafini è diversa e conseguentemente l'interesse tossicologico per le frazioni PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{0.1} è diverso e crescente verso le particelle più fini.

Anche nel caso degli ambienti di vita sono stati sviluppati campionatori per il prelievo personale delle frazioni PM₁₀ e PM_{2.5} (PEM o Personal Environmental Monitor, SKC Inc. USA). Questi campionatori sono basati su sistemi ad impatto monostadio e lavorano a portate basse, comprese tra 2 l/min e 10 l/min. Essi, quindi, possono operare anche con le consuete pompe personali, sono leggeri e vengono usati con vantaggio nelle indagini in ambienti *indoor* o *outdoor* per la misura dell'esposizione ambientale alle polveri.

Sistemi di campionamento e misura per gas e vapori

Canisters - Sono contenitori ermetici (bombole con volume interno compreso generalmente tra 2 e 8 litri), fusi in un solo blocco e dotati di rubinetti apri/chiodi e valvole regolatrici di flusso. Sono stati introdotti in Italia a livello legislativo con il D.M. 25/11/1994 per la misura del benzene in ambiente urbano analogamente a quanto previsto dal metodo EPA TO-14A per i composti organici volatili (VOCs) nell'aria ambiente. Oggi sono disponibili anche canisters ottenuti con tipi di passivazione diversi, altrettanto efficienti, riportati in alcuni metodi pubblicati dall'EPA. In pratica il canister consiste in una bombola ottenuta per monofusione, che viene posta sottovuoto e poi riempita con l'aria ambiente. Nonostante non sia comodo da utilizzare in ambienti di lavoro, il canister è stato impiegato da più ricercatori per campionamenti di area dell'aria esterna.

Questi dispositivi, anche quando collegati ad una pompa, campionano gli inquinanti insieme all'aria in cui sono dispersi, con la conseguenza che il volume di aria e quindi la quantità di inquinanti campionabili dipende dalla capacità volumetrica del dispositivo utilizzato e non si ha alcun processo di arricchimento.

Substrati di campionamento - Alternativi a questi sono i sistemi che campionano selettivamente gli inquinanti, concentrandoli su un materiale solido (substrato) contenuto in una fiala di vetro, di quarzo o di acciaio.

I substrati solidi utilizzati in igiene industriale, sono adsorbenti, capaci cioè di campionare gli inquinanti per adsorbimento (captazione di un inquinante da parte di un solido). Si definisce adsorbimento fisico quello che avviene per attrazione intermolecolare (forze di Van der Waals ed analoghe) tra inquinante e adsorbente; si definisce invece adsorbimento chimico quello che avviene quando tra adsorbente e adsorbito si ha una reazione chimica con formazione di un derivato. Per campionare gas e vapori si può ricorrere sia all'adsorbimento di tipo fisico sia di tipo chimico. I principali substrati impiegati sono riportati di seguito:

Substrati per adsorbimento fisico

Fiale adsorbenti con carbone attivo. Un substrato in grado di adsorbire la quasi totalità dei solventi industriali è il carbone attivo, carbone vegetale abitualmente di cocco, che viene finemente suddiviso per massimizzare la superficie adsorbente. In fase analitica, il carbone attivo viene deadsorbito con un solvente apolare in grado di saturare i siti attivi del carbone provocando il rilascio delle molecole adsorbite; la soluzione è poi direttamente analizzabile mediante gascromatografica ad alta risoluzione (HRGC) abbinata a rivelatori più o meno specifici e sensibili quali Ionizzazione di Fiamma (FID), Cattura di Elettroni (ECD), per sostanze azotate o fosforate (NPD), Spettrometria di Massa (MS), ecc.

Altri substrati per fiale adsorbenti

Anasorb 747 (marchio SKC), meno sensibile all'umidità rispetto al carbone attivo, è particolarmente indicato per composti polari e non polari ed è consigliato dall'OSHA per alcuni composti quali gli alcoli metilico, etilico, isopropilico ed il toluene. Di norma si deadsorbe con solvente.

Anasorb GCB1 (marchio SKC), analogamente al carbopack B e al carbotrap B (marchio Supelco) è invece carbone grafitato con moderata superficie adsorbente, adatto a composti medio/alto bollenti, consigliato dall'EPA per i VOCs. Questi substrati possono essere deadsorbiti con solventi, oppure, per aumentare la sensibilità analitica, con deadsorbitore termico. Molto simili, ma con superficie adsorbente molto inferiore sono il carbotrap C, il carbopack C e l'anasorb GCB2, specifici per composti semi volatili (C9-C30) e deadsorbibili con solventi o deadsorbitore termico.

Setacci molecolari di carbone. Si ottengono per pirolisi di un precursore polimerico e sono denominati carbon molecular sieves di cui fanno parte i carbosieve, i carboxen e gli anasorb CMS. Si usano per campionare molecole basso bollenti anche molto piccole (ad es. i freon). Questi substrati sono altamente resistenti all'umidità, permettono il termodeadsorbimento delle sostanze campionate e sono indicati in

numerosi metodi ufficiali per VOCs, metiletilchetone, vinilacetato, acetone, cloruro di metilene.

Substrati formati da polimeri porosi. Fanno parte di questa categoria l'amberilite XAD-2, i tenax (polimeri del 2,6-difenilene ossido), i tenax abbinati ai carbon molecular sieves, i chromosorb (polimeri dello stirene-divinilbenzene). Tali sistemi, che generalmente risentono poco dell'umidità sono impiegati per una varietà ampia di composti.

Gel di silice. E' utilizzato per campionare solventi polari quali il metiletilchetone e gli acidi inorganici.

Substrati per adsorbimento chimico

Supporti solidi o filtri rivestiti di un reagente. Gel di silice o Fluorisil o XAD-2 impregnati di reattivi specifici in grado di derivatizzare il composto d'interesse e "stabilizzarlo" ai fini della successiva analisi strumentale. Si utilizzano per il campionamento di composti carbonilici (aldeidi e chetoni), isocianati (MDI, TDI, HDI) e molecole ad elevata reattività quali catalizzatori ed iniziatori di polimerizzazione. Durante il campionamento si forma in situ, in seguito a reazione tra il gruppo funzionale ed il reattivo presente sul supporto, un derivato stabile che rende più facile la successiva analisi cromatografica (HRGC o HPLC) dopo estrazione con idoneo solvente.

Conclusioni

Le informazioni riportate nel testo, considerata la variabilità delle situazioni espositive che si riscontrano nelle realtà produttive e negli ambienti di vita, non hanno la pretesa di definire uno standard operativo per la valutazione dell'esposizione (professionale e di vita) e la misura degli agenti chimici ma, semplicemente, fornire indicazioni derivate dalle norme e metodiche disponibili.

In altri termini, esistono le strategie e gli strumenti (di campionamento ed analisi) per giungere alla misura degli agenti chimici negli ambienti di lavoro e di vita. Resta al momento l'incertezza su come valutare la potenziale esposizione a nanoparticelle in quanto la correlazione fra la loro "concentrazione/misura" negli ambienti e gli effetti sulla salute non sono ad oggi correlabili o perlomeno confrontabili con un valore limite.

Bibliografia

1. NIOSH – Approaches to Safe Nanotechnology, an Information Exchange with NIOSH, CDCP (2005)
2. International Standardization Organisation (ISO) – Workplace Atmospheres-Ultrafine, nanoparticle and nano-structured aerosol. Exposure characterization and assessment – Working document ISO/TC 146/SC 2 N 399 (2005)

3. American Society for Testing and Materials (ASTM) – Standard Terminology Relating to Nanotechnology, Standard E 2456 – 06 (2006)
4. OECD – WPMN: Draft Working Definition on Manufactured Nanomaterials, Env/Chem/Nano (2007).
5. European Commission. Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR) (2005)
6. Deutsche Forschungsgemeinschaft – Analytische Methoden zur Prufung gesundheitsschadlicher Arbeitsstoffe – Wiley - VCH, D.69451 Weinheim.
7. AIDII – Guide operative di igiene industriale – Strategie di controllo dei fattori di rischio chimici negli ambienti di lavoro – II edizione – AIDII – Milano (1998).
8. NIOSH – Manual of Analytical Methods – (1994)
9. OSHA – Evaluation Guidelines - Sampling and Analytical Methods – OSHA Analytical Methods Manual – 2d Edition (1990)
10. Decreto del Ministro dell’Ambiente 25/11/1994 – pubbl. su S.O. N.290 – G.U.R.I. del 13/12/1994.
11. Environmental Protection Agency (E.P.A.) – Determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography – Method TO-14A – Revision 2 (1999)
12. Environmental Protection Agency (E.P.A.) – Determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) – Method TO-15, (1999)
13. Tutte le Norme UNI EN e EN citate nel testo

Indicazioni operative: valutazione del rischio e igiene ambientale

A.M. Firmi^{a*}, E. Antoniazzi^b, F. Nolli^a, L. Galli^b, P.E. Cirila^{c,d}, A.M. Cirila^{b,d}

^a Servizio Prevenzione Sicurezza Ambienti Lavoro (SPSAL), Dipartimento di Prevenzione – ASL della Provincia di Cremona

^b Unità Operativa Ospedaliera di Medicina del Lavoro – A.O. «Istituti Ospitalieri di Cremona»

^c Centro di Riferimento PPTP Clinica del Lavoro «Luigi Devoto», Fondazione (I.R.C.C.S.) «Ospedale Maggiore Policlinico, Mangiagalli, Regina Elena» e Università degli Studi, Milano

^d Divisione Tossicologica CIMAL (DITOC), Centro Italiano Medicina Ambiente Lavoro, Milano

Riassunto. Nella letteratura nazionale ed internazionale sono reperibili tutta una serie di documenti e lavori scientifici che riguardano, più o meno direttamente, vari aspetti della salute e della sicurezza dei lavoratori impiegati nelle attività di verniciatura, ma non si ritrova una chiara ed attuale fotografia del settore. Con lo sviluppo nel corso degli ultimi due anni dello Studio PPTP-Verniciatura, sotto l'impulso della Regione Lombardia, il nostro gruppo di lavoro ha individuato e valutato i rischi in ordine alla sicurezza e alla salute durante le attività di verniciatura, con particolare attenzione alla verifica dei livelli espositivi ed all'individuazione delle variabili ambientali e di processo di interesse, giungendo ad elaborare proposte concrete per l'impostazione di interventi appropriati ed efficaci nell'ambito del sistema della prevenzione aziendale. L'esperienza della Regione Lombardia conferma l'efficacia di una formula integrata che coniuga il monitoraggio approfondito dei fenomeni con politiche di formazione, indirizzo e controllo mirate alle principali criticità e si propone alla problematica delle attività di verniciatura con un approccio di ampio respiro.

Parole chiave: verniciatura; esposizione; valutazione del rischio; prevenzione.

Introduzione

Nella letteratura nazionale ed internazionale sono reperibili tutta una serie di documenti e lavori scientifici che riguardano, più o meno direttamente, vari aspetti della salute e della sicurezza dei lavoratori impiegati nelle attività di verniciatura. In

* Telefono: 0373 218595 Fax: 0373 218595
Indirizzo: Via Meneghezzi, 14,- 26013 Crema
E-mail: anna.firmi@aslcremona.it

effetti, questo trattamento superficiale può comportare importanti riflessi ed implicazioni in tema di salute e sicurezza.

Le tappe fondamentali del lavoro svolto con impegno da un gruppo polidisciplinare di operatori (medici del lavoro, igienisti industriali, assistenti sanitari e tecnici della prevenzione nei luoghi di lavoro) nell'ambito dello Studio PPTP-Verniciatura (Progetto Prevenzione Tumori Professionali – Attività di verniciatura) sono state:

- Censire e mappare le aziende con attività di verniciatura nell'intera provincia di Cremona (Tabella 1);
- valutare gli ambiti lavorativi in un comparto considerato dalla Medicina del Lavoro tra i più articolati e interessanti e che comprende molteplici aree applicative (metalli, legno, navale, tinteggiatura);
- verificare l'eventuale presenza di agenti cancerogeni;
- esplorare condizioni di lavoro poco note con approfondimento delle modalità d'uso degli agenti chimici e cancerogeni e dei rischi di esposizione;
- individuare e promuovere soluzioni operative per una prevenzione basata sull'efficacia e l'efficienza sia in ambito tecnico che sanitario.

Con lo sviluppo nel corso degli ultimi anni dello Studio PPTP-Verniciatura, sotto l'impulso della Regione Lombardia, il nostro gruppo di lavoro ha individuato e valutato i rischi in ordine alla sicurezza e alla salute durante le attività di verniciatura (settori legno, barche, metallo, carrozzeria, imbianchini), con particolare attenzione alla verifica dei livelli espositivi ed all'individuazione delle variabili ambientali e di processo di interesse, giungendo ad elaborare proposte concrete per l'impostazione di interventi appropriati ed efficaci nell'ambito del sistema della prevenzione aziendale.

Settore	Database regionale	Aziende attive	Aziende con attività di verniciatura	Verniciatura con dipendenti o assimilati
Rivestimenti metallici	135	109	47	43
Riparazioni navali	25	16	9	7
Fabbricazione mobili	107	84	31	19
Tinteggiatura	247	154	70	27
Carrozzerie	145	124	99	87
Totale	659	487	256	183

Tabella 1 Aziende con attività di verniciatura nel territorio della provincia di Cremona

Valutazione del rischio

Alla base dell'impostazione di interventi appropriati ed efficaci, nell'ambito del sistema della prevenzione, vi è una corretta e completa conoscenza dei rischi corredata da una loro attenta valutazione. L'esperienza della Regione Lombardia ha confermato l'efficacia di una formula integrata che coniuga il monitoraggio approfondito dei fenomeni con politiche di formazione, indirizzo e controllo mirate alle principali criticità. Nel processo di valutazione del rischio, così come disposto dal D.Lgs 81/2008, che recentemente ha sostituito il D.Lgs 626/1994, si deve instaurare una virtuosa collaborazione tra le figure chiave del sistema della prevenzione: datore di lavoro, responsabile del servizio di prevenzione e protezione (RSPP), medico competente e rappresentante dei lavoratori per la sicurezza (RLS). In particolare un aspetto da sviluppare, che porta a notevoli vantaggi sul piano pratico gestionale, è la consultazione dei lavoratori, diretta o attraverso il responsabile dei lavoratori per la sicurezza (aziendale o territoriale).

L'indagine sviluppata con lo studio PPTP-Verniciatura ha consentito di formulare considerazioni e spesso anche conclusioni e indicazioni operative in particolare per il rischio legato ad agenti cancerogeni si prevede:

- **Prima fase: valutazione preliminare**

L'art. 236 del D.Lgs 81/2008 al comma 1 prevede per il datore di lavoro l'obbligo di effettuare una valutazione dell'esposizione ad agenti cancerogeni (es. composti del cromo esavalente), i risultati della quale sono riportati nel Documento di Valutazione dei Rischi.

Detta valutazione analizza, tra l'altro, le caratteristiche delle lavorazioni, la loro durata e frequenza, i quantitativi di sostanze utilizzate, la loro concentrazione e le loro caratteristiche tossicologiche.

- **Seconda fase: interventi correttivi**

L'art. 236 del D.Lgs 81/2008 al comma 3 prevede per il datore di lavoro l'obbligo, in relazione alla valutazione, di adottare le misure preventive e protettive adattandole alle particolarità delle situazioni lavorative.

In questo senso la prevenzione e la protezione degli addetti dal rischio derivante da esposizione a cromo esavalente passa attraverso due tipi di azione:

- a) contenimento della quantità di particolato nell'aria ambiente (prevenzione)
- b) mezzi per limitare il contatto dei lavoratori con la polvere (protezione).

- **Terza fase: verifica**

L'art. 237 del D.Lgs 81/2008 al comma 1, lettera d indica come il datore di lavoro debba provvedere alla misurazione degli agenti cancerogeni o mutageni per verificare l'efficacia delle misure adottate e per individuare precocemente le esposizioni anomale con metodi di misurazione conformi alle indicazioni dell'allegato XLI.

Igiene e prevenzione ambientale

Nel rispetto di quanto previsto dalla normativa vigente i principi di prevenzione cui deve attenersi il datore di lavoro nella programmazione degli interventi di miglioramento sono quelli di prevenzione primaria ovvero, in prima istanza, la sostituzione, quando possibile, di una sostanza o preparato con uno a minore tossicità. Nel caso specifico, è spesso possibile effettuare una scelta tra i vari prodotti disponibili sul mercato, privilegiando quelli che hanno subito meno trattamenti con additivi o quelli che sono esenti da ingredienti riconosciuti come più pericolosi.

Tale approccio è certamente realizzabile in concreto nella scelta dei prodotti vernicianti e di pretrattamento: infatti, da tempo il mercato mette a disposizione varianti a bassa tossicità, privi ad esempio di solventi organici. Una spinta in questo senso giunge non solo dagli indubbi benefici tratti dal sistema della prevenzione (minori costi di gestione; minore impatto sulla valutazione del rischio compreso il monitoraggio ambientale; non necessità di dispositivi di protezione individuale dotati di filtro marrone; minore impatto sulla sorveglianza sanitaria compreso il monitoraggio biologico), ma anche da disposizioni per la protezione dell'ambiente di vita di impronta europea (Direttiva 1999/13/CE; Direttiva 2004/42/CE) che mirano ad una diminuzione delle emissioni di composti organici volatili consistente entro l'anno 2010. Analoghi provvedimenti sono in vigore per i rivestimenti superficiali contenenti composti del cromo esavalente (Direttiva 2000/53/CE), il cui impiego appare oggi limitato a particolari applicazioni (es. settore aerospaziale).

Per quanto concerne in particolare il contenimento dei livelli di esposizione, è necessario portare a termine una corretta progettazione della cabina di verniciatura e dell'impianto di aspirazione, seguita da regolare e idonea manutenzione, ed una corretta pulizia degli ambienti. In effetti, dall'efficienza degli impianti d'aspirazione dipende essenzialmente il rispetto dei valori limite di esposizione (previsti per legge o da enti ed associazioni internazionali) e pertanto si possono formulare le seguenti indicazioni operative specifiche:

- Tutti i punti di lavoro devono essere aspirati.
- Laddove ci siano fasi lavorative polverose e non aspirate, seppur saltuarie, devono essere isolate.
- Particolare attenzione deve essere posta nella progettazione delle cabine di verniciatura anche ai fini della predisposizione e della localizzazione spaziale dei sistemi di abbattimento, che possono essere con filtri meccanici a secco, con velo d'acqua o con filtri a secco di tessuto non tessuto. I migliori risultati si ottengono generalmente con il sistema a velo d'acqua.
- Un buon impianto tuttavia non è sufficiente a garantire un corretto impiego: occorre attuare una formazione adeguata affinché si evitino ad esempio situazioni in cui l'operatore svolge la sua attività frapponendosi fra lo spruzzo di vernice ed il sistema di abbattimento.
- Periodicamente vanno effettuati interventi di manutenzione e di controllo dell'efficienza secondo le indicazioni del costruttore.
- È fondamentale che vengano formalizzate e idoneamente diffuse istruzioni relative alle procedure di pulizia e manutenzione delle macchine e/o degli impianti, compresi i documenti comprovanti l'avvenuta manutenzione. I

documenti si intendono correttamente compilati quando fanno esplicito riferimento alle parti di macchina interessate dall'intervento e alla tipologia dello stesso.

Inoltre, la scelta nelle verniciature a spruzzo di sistemi con riduzione della frazione di prodotto verniciante che non si deposita sui pezzi (overspray) appare doverosa (es. spruzzatura airless, verniciatura elettrostatica) per contenere i livelli di esposizione dell'operatore.

Non di minor rilievo è poi l'attività di pulizia degli ambienti di lavoro che deve avere una frequenza elevata: è fondamentale verificare la sua organizzazione (modalità, periodicità, momento di effettuazione).

In riferimento ai mezzi per limitare il contatto dei lavoratori in particolare con gli agenti cancerogeni (protezione) è opportuno ricordare alcuni obblighi fondamentali cui è tenuto il datore di lavoro:

- Fornire al lavoratore idonei indumenti protettivi da riporre in modo separato dagli abiti civili.
- Fornire dispositivi di protezione delle vie aeree idonee (in genere maschere con filtri di classe 1, integrati al bisogno con filtro per vapori organici A1 o altro).
- Predisporre il divieto di assumere cibi e bevande sul posto di lavoro.
- Divieto di fumo: per la sicurezza (incendio, esplosione) oltre che per evitare un possibile effetto sinergico.

Di rilievo anche un'attività di formazione ed informazione circa la corretta posizione da assumere rispetto al sistema aspirante della cabina di verniciatura e rispetto al pezzo da verniciare.

In particolare occorre richiamare l'attenzione su alcune modalità di impiego delle pistole di erogazione non corrette, quali:

- Spruzzare in direzione "controcorrente" rispetto all'aria di ventilazione o con un angolo maggiore di 90° rispetto alla direzione di ventilazione;
- Tenere la pistola troppo vicino al pezzo, soprattutto con apparecchiature misto aria (può provocare rimbalzi e originare maggiori vorticosità);
- Impiegare aria compressa a pressione troppo elevata;
- Impiegare ugelli sporchi, usurati o danneggiati, di vernice non accuratamente filtrata, che aumentano l'overspray;
- Operare in vicinanza ad altro operatore (distanza media di almeno 2-3 m).

Inoltre, la normale attività di formazione ed informazione, in relazione alla mutata situazione legislativa, per i lavoratori esposti dovrà essere integrata includendo specifici argomenti relativi ai possibili risvolti di salute dei prodotti vernicianti e alle misure di prevenzione e protezione anche individuale necessarie e messe in atto.

Rispetto alle misurazioni ambientali, che, in continuità con il D.Lgs 626/1994 e con l'interpretazione del Comitato Stato Regioni, il D.Lgs 81/2008 prevede espressamente per verificare l'efficacia delle misure adottate, si ricorda quanto indicato nelle Linee Guida redatte a cura del Coordinamento Tecnico per la Sicurezza nei luoghi di lavoro delle Regioni e delle Province autonome:

- Tale misurazione deve intendersi parte di un articolato processo di valutazione dell'esposizione che dovrà ripercorrere i precetti della Norma UNI-EN 689:1997. Le misurazioni ambientali devono cioè essere considerate la tappa finale di verifica di un processo di riduzione delle esposizioni e del mantenimento in essere delle condizioni (misurazioni periodiche) con il quale le Aziende possano documentare e tenere sotto controllo il livello di esposizione raggiunto e implicitamente il rispetto del valore limite.
- Per quello che riguarda la misura occorre ricordare la necessità di rispettare la correttezza di tutte le fasi, per non incorrere in errori finali anche gravi di valutazione. In particolare vanno eseguite correttamente tutte le fasi come:
 - a) il posizionamento dei campionatori
 - b) la taratura degli stessi e la scelta dei filtri
 - c) il controllo del flusso
 - d) il corretto posizionamento della bocca di aspirazione
 - e) il tempo di campionamento
 - f) la fase analitica.

Bibliografia

1. American Conference of Governmental Industrial Hygienists – Industrial ventilation, a manual of recommended practices – ACGIH ed. – Cincinnati (1998)
2. Cirila A.M. – Protezione della salute nelle operazioni di verniciatura – Verniciatura industriale; 134: 268-280 (1979)
3. Cirila A.M., Sala C. – Iniziative di medicina preventiva nella verniciatura del legno e del mobile – Atti LIGNAVER – Milano (1976)
4. Cirila A.M. – Aspetti di tossicologia e prevenzione nei trattamenti di preparazione delle superfici metalliche – in «Ecologia, sicurezza e igiene del lavoro» a cura di Malavolti D. – La rivista del colore – Milano (1978)
5. Cirila A.M., Nironi G., Ravarini L. – La protezione della salute nelle operazioni di verniciatura a spruzzo – ed. UCIF (1978)
6. Cirila A.M. – Rischi, patologia e prevenzione nella applicazione industriale di vernici in polvere – Verniciatura industriale; 176: 363-369 (1982)
7. Coordinamento Tecnico per la Sicurezza nei Luoghi di lavoro delle Regioni e delle Province autonome – Titolo VII D.Lgs n°626/94 “Protezione da agenti cancerogeni mutageni” - Linee Guida (2002)

8. Coordinamento Tecnico per la Sicurezza nei Luoghi di lavoro delle Regioni e delle Province autonome – Titolo VII-bis D.Lgs n°626/94 "Protezione da agenti chimici" - Linee Guida (2002)
9. National Institute for Occupational Safety and Health – NIOSH guide to industrial respiratory protection – Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention ed. – DHHS (NIOSH) Publication No 87-116 – Cincinnati (1987)
10. National Institute for Occupational Safety and Health – NIOSH respirator decision logic – Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention ed. – Cincinnati – DHHS (NIOSH) Publication No 87-108 (1987).

Indicazioni operative: sorveglianza sanitaria

D. Dolara^{a*}, V. Somenzi^b, A.M. Firmi^a, D. Cauzzi^a, M. Valcarenghi^a, D. Pavesi^b, P.E. Cirila^c, A.M. Cirila^b

^a*Servizio Prevenzione Sicurezza Ambienti Lavoro (SPSAL), Dipartimento di Prevenzione – ASL della Provincia di Cremona*

^b*Unità Operativa Ospedaliera di Medicina del Lavoro – A.O. «Istituti Ospitalieri di Cremona»*

^c*Centro di Riferimento PPTP Clinica del Lavoro «Luigi Devoto», Fondazione (I.R.C.C.S.) «Ospedale Maggiore Policlinico, Mangiagalli, Regina Elena» e Università degli Studi, Milano*

Riassunto. L'attività di verniciatura, nei diversi ambiti di applicazione, comporta tutta una serie di rischi con risvolti sulla salute di primario interesse per la Medicina del Lavoro. Con lo sviluppo nel corso degli ultimi anni dello Studio PPTP-Verniciatura, sotto l'impulso della Regione Lombardia, il nostro gruppo di lavoro ha individuato e valutato i rischi in ordine alla salute durante le attività di verniciatura, con particolare attenzione alla verifica dei livelli espositivi ed all'individuazione delle variabili ambientali e di processo di interesse, giungendo ad elaborare proposte concrete per l'impostazione di interventi appropriati ed efficaci nell'ambito del sistema della prevenzione aziendale. Per avere un quadro aggiornato della corrente pratica sono state sistematicamente raccolte le informazioni relative ai protocolli di sorveglianza sanitaria messi in atto dalle aziende coinvolte nello studio e sono state registrate le eventuali variazioni intercorse a seguito della partecipazione allo stesso.

Parole chiave: verniciatura; sorveglianza sanitaria; salute; prevenzione.

Introduzione

L'attività di verniciatura, nei diversi ambiti di applicazione, comporta tutta una serie di rischi con risvolti sulla salute di primario interesse per la Medicina del Lavoro, legati fondamentalmente all'utilizzo di sostanze chimiche, alla movimentazione di carichi e all'organizzazione del lavoro.

* Telefono: 0373 218595

Indirizzo: Via San Sebastiano, 14 – 26100 Cremona

E-mail: daniela.dolara@aslcremona.it

L'impostazione di un sistema di prevenzione aziendale valido, in un settore articolato e multiforme come quello delle attività di verniciatura, appare fondamentale e, oltre ad essere efficace per garantire il benessere dei lavoratori, porta l'azienda ad ottenere un sicuro e duraturo vantaggio, con un buon rapporto costo-beneficio.

In questo senso, un ruolo di primo piano è ricoperto dal controllo sanitario. Esso deve essere effettuato da parte del medico competente in maniera mirata ai rischi specifici e si deve integrare a pieno con l'organizzazione generale della prevenzione, costituendo un valido strumento anche per la sorveglianza di rischio.

Studio PPTP-Verniciatura

Materiali e metodi

Nell'ambito dello Studio PPTP-Verniciatura (Progetto Prevenzione Tumori Professionali – Attività di verniciatura), al fine di verificare lo stato di attuazione delle pratiche di sorveglianza sanitaria è stata condotta una raccolta sistematica ed un'analisi dei piani predisposti dal medico competente, ove presente, in tutte le aziende della provincia di Cremona con attività di verniciatura.

Dal punto di vista operativo l'intervento ha previsto l'attuazione delle seguenti fasi:

- Censimento delle 659 attività di verniciatura presenti nella provincia di Cremona sulla base della banca dati regionale INAIL-ISPEL-REGIONI opportunamente integrata con le conoscenze storiche di ASL e UOOML.
- Sopralluogo con mappatura di rischio delle 183 aziende in attività con almeno un lavoratore dipendente o assimilato.
- Verifica della presenza del medico competente e quindi recupero dei piani di sorveglianza sanitaria.
- Valutazione dei piani attuati in considerazione della reale condizione di rischio riscontrata, delle buone pratiche, dell'etica professionale, dell'efficacia e dell'efficienza degli interventi proposti.
- Comunicazione di eventuali indicazioni di miglioramento alle aziende interessate per tramite di incontri e colloqui con le figure della prevenzione aziendale.
- Verifica a distanza di un anno dei cambiamenti intercorsi nella gestione di aspetti preventivi di sorveglianza sanitaria.
- Raccolta sistematica in database dei dati ed analisi degli stessi.

Risultati

Nel 26% dei casi nell'azienda non era stato nominato un medico competente e quindi non era attivata la sorveglianza sanitaria: nei fatti nel 90% di queste la valutazione dei rischi non comprendeva una conclusione in merito ad eventuale presenza di rischi per la salute. A distanza di un anno le aziende nelle quali non era stato nominato un medico competente e quindi non era attivata la sorveglianza

sanitaria sono risultate l'8%: nei fatti nel 50% di queste si trattava di ditte diventate individuali.

La periodicità della sorveglianza sanitaria al momento dell'indagine è risultata nell'1% dei casi trimestrale, nel 14% dei casi semestrale e nel restante 85% annuale. A distanza di un anno le percentuali sono rispettivamente dello 0%, 11% e 89%.

Nel 55% dei casi è stata posta attenzione all'apparato muscoloscheletrico, con particolare riguardo al rachide; nessuna differenza a distanza di un anno.

Nel 97% dei casi è stata posta attenzione all'apparato respiratorio con esecuzione (annuale 95% dei casi o biennale 5% dei casi) di prove di funzionalità respiratoria; nessuna differenza a distanza di un anno.

Nel 84% dei casi è stata posta attenzione all'apparato uditivo con esecuzione (annuale 33% dei casi, biennale 60% dei casi o a richiesta 7% dei casi) di prove audiometria; nessuna differenza a distanza di un anno.

Nel 11% dei casi il protocollo prevedeva l'esecuzione per lo più annuale di esame elettrocardiografico e nel 7% una radiografia del torace (periodicità da annuale a quinquennale); marginali differenze a distanza di un anno.

Molto diffusa, anche se spesso non giustificata da una reale situazione di rischio, la pratica di esami ematochimici ed urinari di base (emocromo, funzionalità epatica, funzionalità renale, glicemia, VES, quadro siero-proteico) effettuati nell'82% dei casi (nel 87% dei casi con periodicità annuale).

Per quanto riguarda il monitoraggio biologico è risultato praticato nel 55% delle aziende con sorveglianza sanitaria al momento dell'indagine e nel 61% ad un anno di distanza. Gli indicatori utilizzati, non sempre con appropriatezza (strategia, limite di detezione, appropriatezza), sono risultati: acido ippurico, metilippurico, fenilgliossidico, O-cresolo, Nichel, 1-idrossipirene, t,t-muconico, acido formico urinario, piombemia, 2,5-esandione.

Proposte di sorveglianza sanitaria

In relazione ai possibili effetti sulla salute derivati dall'esposizione a vernici, appare opportuno instaurare un programma di sorveglianza sanitaria, comprendente in assunzione e con periodicità annuale una visita medica che presti particolare attenzione all'apparato respiratorio e cutaneo, anche avvalendosi di questionari mirati validati. A seguito del rilievo di sintomi o segni clinici di significato patologico potranno essere richiesti, da parte del medico competente approfondimenti specialistici. In particolare, anche sulla base di esperienze condotte nello Studio PPTP (Progetto Prevenzione Tumori Professionali), non appare giustificato, nonché deontologicamente ed eticamente corretto (rischio maggiore del beneficio), sottoporre sistematicamente i lavoratori ad indagini radiologiche a fini preventivi.

Dal punto di vista del rischio chimico, considerata la presenza di agenti sensibilizzanti, le lavorazioni delle attività con presenza di vernici non possono essere definite come a rischio irrilevante per la salute (D.Lgs 81/2008, art. 224, comma 2). In questo contesto, nel corso della visita preventiva andrà posta particolare attenzione alla presenza di storia personale o sintomatologia riferibile a problematiche

allergologiche, sia cutanee sia respiratorie. Il ricorso ad indagini cliniche o test allergometrici andrà riservato ad eventuali situazioni da approfondire, anche con la consulenza di personale specializzato.

Il monitoraggio biologico con indicatori di esposizione andrà opportunamente impostato secondo le indicazioni di efficacia ed efficienza, nonché di effettiva utilità data la presenza di determinati agenti chimici ai fini del monitoraggio della situazione di rischio.

Per quanto riguarda l'esposizione a rumore il D.Lgs 81/2008 prevede che, indipendentemente dall'uso di mezzi individuali di protezione, devono essere sottoposti a controllo sanitario (con esecuzione di esame audiometrico preventivo e periodico), con periodicità stabilita dal medico competente e di norma annuale, i lavoratori la cui esposizione quotidiana personale ($L_{EX,sh}$) è superiore a 85 dBA, come alcuni casi di lavoratori nelle attività di verniciatura. Per i lavoratori esposti a $L_{EX,sh}$ compresi tra 80 e 85 dBA il controllo sanitario è a richiesta del lavoratore. Il datore di lavoro, conformemente al parere del medico competente, deve adottare le opportune misure preventive e protettive per il singolo lavoratore (riduzione dell'esposizione quotidiana personale, ecc.), al fine di favorire il recupero audiologico.

In relazione ai possibili effetti sulla salute derivati dalla movimentazione manuale dei carichi, appare opportuno instaurare un programma di sorveglianza sanitaria, comprendente in assunzione e con periodicità almeno biennale una visita medica che presti particolare attenzione all'apparato muscolo-scheletrico, anche avvalendosi di questionari mirati. Il medico competente, una volta considerato il singolo caso, valuterà la necessità di una consulenza specialistica ortopedica o fisiatrica e dell'esecuzione di esami più approfonditi anche di tipo radiologico. In particolare non appare giustificato né deontologicamente ed eticamente corretto (rischio maggiore del beneficio), sottoporre sistematicamente i lavoratori ad indagini radiologiche a fini preventivi.

Bibliografia

1. Agenzia Europea per la sicurezza e salute sul lavoro – Prevenire le patologie muscoloscheletriche legate all'attività lavorativa – Facts; 4 (2000)
2. Cirila A.M. – Protezione della salute nelle operazioni di verniciatura – Verniciatura industriale; 134: 268-280 (1979)
3. Cirila A.M. – Aspetti di tossicologia e prevenzione nei trattamenti di preparazione delle superfici metalliche – in «Ecologia, sicurezza e igiene del lavoro» a cura di Malavolti D. – La rivista del colore – Milano (1978)
4. Cirila A.M., Nironi G., Ravarini L. – La protezione della salute nelle operazioni di verniciatura a spruzzo – ed. UCIF (1978)
5. Cirila A.M. – Rischi, patologia e prevenzione nella applicazione industriale di vernici in polvere – Verniciatura industriale; 176: 363-369 (1982)
6. Colombini D., Menoni O., Occhipinti E., et al. – Criteri per la trattazione e la classificazione di casi di malattia da sovraccarico biomeccanico degli arti superiori nell'ambito della medicina del lavoro. Documento di consenso di un gruppo di lavoro nazionale – Med Lav; 96(S2): 2-24 (2005)

INDICE PER AUTORI

Antoniazzi E., 79, 130
Bottazzi R., 79, 97
Cauzzi D., 79, 97, 137
Cirila A.M., 54, 79, 87, 130, 137
Cirila P.E., 43, 79, 87, 97, 130, 137
Cottica D., 115
Dolara D., 137
Filipponi A., 43
Firmi A.M., 79, 87, 97, 130, 137
Franzosi C., 87
Fustinoni S., 104
Galli L., 43, 79, 130
Grignani E., 115
Malavolti D., 11
Nolli F., 79, 87, 130
Pavesi D., 79, 87, 97, 137
Pesatori A.C., 50
Somenzi V., 137
Tommasini R., 69
Turri S., 104
Valcarenghi M., 79, 87, 97, 137

Questo volume è stato realizzato da
Centro Italiano Medicina Ambiente e Lavoro (CIMAL)
e terminato nel mese di maggio 2009 in Milano

