

SESSIONE II

INDAGINI IGIENICO-AMBIENTALI: AGENTI FISICI

Valutazione del rischio professionale da fluoruri nella industria produttrice primaria di alluminio

E. CONFLERO, E. DE ROSA e M.S. CORTESE

Istituto di Medicina del Lavoro, Università degli Studi di Padova

Nella valutazione del rischio lavorativo dovuto ad un dato inquinante la misurazione della concentrazione media del tossico nell'aria dà un'indicazione solo parziale del rischio stesso. Tempi di esposizione, percentuali del tossico effettivamente assorbite e altri problemi legati al metabolismo individuale rendono spesso insufficiente una valutazione con metodiche strettamente di Igiene industriale. Il tempo di esposizione gioca un ruolo di primaria importanza: infatti l'operaio è esposto a concentrazioni molto variabili dell'inquinante a seconda della mansione che svolge e, nell'ambito di ciascuna mansione, a seconda delle modalità di intervento produttivo.

L'industria produttrice primaria di alluminio e la valutazione del rischio professionale da fluoruri costituiscono un esempio paradigmatico di quanto sopra accennato.

L'esposizione è per lo più saltuaria ed estremamente variabile a seconda del tipo di intervento ai forni ed il rischio da fluoruri, date le ampie conoscenze disponibili sulla loro escrezione, si presta ad essere meglio valutato con test di tipo biologico. Anche un approccio igienistico-industriale eseguito con campionatori di tipo personale e che quindi seguono l'operaio durante il ciclo lavorativo non è esente da errori in quanto non solo non tiene conto dell'eventuale uso di mezzi protettivi personali da parte dell'operaio, ma anche introduce degli errori concettuali in quanto non tiene conto del diverso assorbimento per via polmonare o gastroenterica e del diverso assorbimento a seconda dello stato chimico-fisico dei fluoruri (assorbimento variabile tra il 50 e il 100 %) [1].

Per quanto sopra accennato la presente comunicazione tende a portare un ulteriore contributo alla necessità di privilegiare nell'industria elettrolitica dell'alluminio per la valutazione del rischio da fluoruri il monitoraggio biologico rispetto alle misure ambientali. Le misure ambientali saranno invece impiegate per inquinanti diversi dai fluoruri e a campionamenti di tipo fisso *una tantum*, non a scopi di valutazione del rischio ma a scopi puramente impiantistici di controllo dell'efficacia di eventuali bonifiche ambientali.

Abbiamo esaminato per la valutazione del rischio da fluoruri una azienda produttrice primaria di alluminio di Porto Marghera. L'azienda è composta

di due capannoni di forni elettrolitici, di cui uno vecchio (1928) senza impianto di abbattimento fumi e l'altro abbastanza moderno (1963) con impianto di ventilazione generale forzata e successivo abbattimento degli effluenti esterni. La popolazione operaia esposta nei due reparti assommava a 200 persone.

Sono stati eseguiti 44 dosaggi di fluoruri gassosi e di fluoruri sulle polveri. I fluoruri gassosi sono stati prelevati con gorgogliamento in Drechsel con complesso aspirante alla portata media di 1 l/min, mentre i fluoruri particellari sono stati prelevati su membrana con flussi di circa 10 l/min.

Il dosaggio dei fluoruri è stato eseguito con elettrodo specifico secondo la metodica N.I.O.S.H. [2].

Abbiamo eseguito in tempi diversi (maggio 1978 e novembre 1979) controlli del contenuto urinario di fluoruri sia pre-turno che post-turno in tutti gli esposti. Le urine sono state raccolte alla fine di un turno di lavoro giornaliero almeno al quarto giorno consecutivo del turno settimanale, e prima di iniziare il turno settimanale dopo almeno 48 ore di non esposizione, entrambe con campionamento di tipo «spot». La concentrazione di F⁻ è stata misurata con elettrodo specifico, secondo il metodo N.I.O.S.H.

Le concentrazioni ottenute sono state corrette a peso specifico 1024. Sono stati ripetuti i campioni che presentavano peso specifico inferiore a 1010 [3] e valori di fluoruria pre-turno uguali o maggiori di 2,5 mg/l.

Per il calcolo dell'accumulo annuo di fluoruri nell'osso (Fig. 1) gli anni di esposizione sono stati ottenuti dalla data di assunzione presso l'azienda e corretti per periodi prolungati di assenza o per l'impiego in mansioni non comportanti l'esposizione a fluoruri, in base all'anamnesi lavorativa raccolta in un colloquio con l'operaio. Mediante colloquio diretto è stata altresì valutata la mansione svolta nel periodo in cui è stata effettuata l'analisi urinaria fine turno settimanale.

I valori ambientali medi di fluoruri totali, gassosi e particellari rilevati con campionamento di tipo fisso appaiono in Tab. 1.

Come si può vedere, i valori di fluoruri totali sono molto prossimi al TLV ACGIH nello stabilimento denominato P.M. ed è, nello stesso reparto, superato il limite massimo italiano per l'acido fluoridrico. I valori dello stabilimento denominato FU appaiono essere molto più contenuti soprattutto per quanto riguarda i fluoruri particellari, essendo quest'ultimo reparto più nuovo e dotato di un sistema di ventilazione forzata con abbattimento delle polveri.

In base all'esperienza di Dinman e coll. [4] che hanno ricavato nello stesso tipo di industria una correlazione altamente significativa tra fluoruria post-turno e concentrazione atmosferica di fluoruri totali, in caso di costanza di esposizione avremmo dovuto trovare per i nostri due reparti in media i seguenti valori post-turno: PM = 9,9 mg/l; FU = 5,8 e per il totale di 8,4 mg/l.

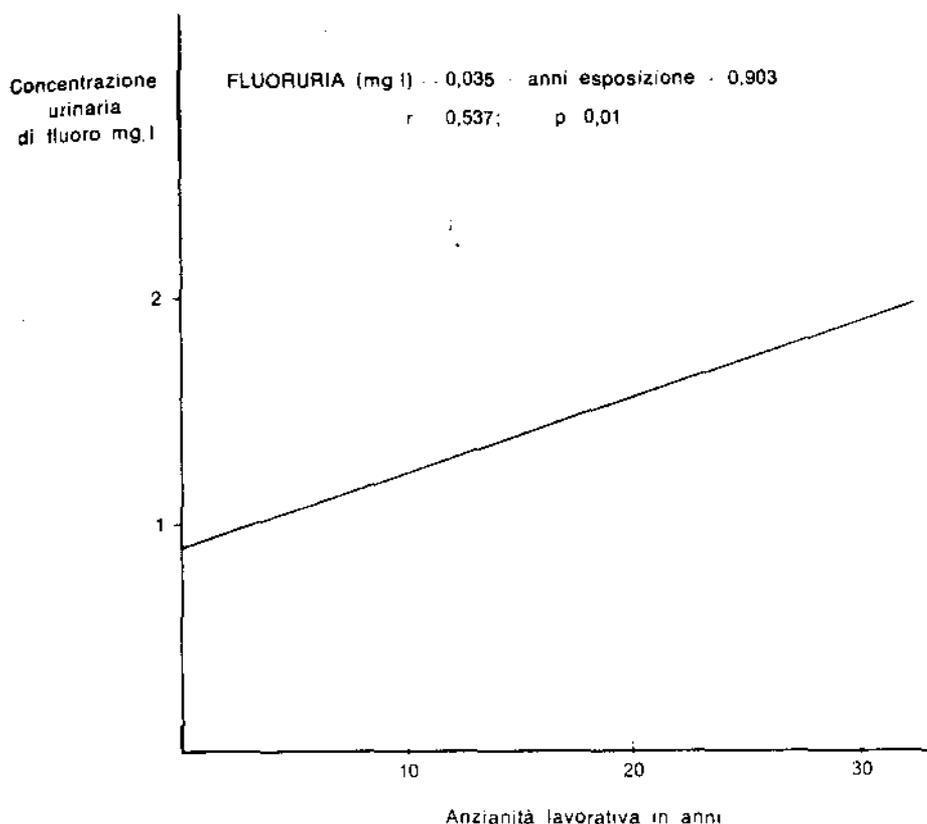


Fig. 1. — Retta di regressione tra anzianità lavorativa espressa in anni e concentrazione urinaria di fluoro in urine raccolte dopo 48h di non esposizione (n=181).

I valori di escrezione urinaria post-turno trovati in realtà appaiono in Tab. 2. Si può notare come i valori di fluoruria sono molto più bassi rispetto a quelli previsti in base ai dati ambientali ottenuti con campionatori fissi, e ciò soprattutto per le modalità di esposizione e per l'uso di mezzi protettivi personali. Va notato inoltre che per quanto riguarda l'assorbimento effettivo di fluoruri la differenza rilevata fra i due stabilimenti scompare, probabilmente per la minore attenzione al rischio lavorativo prestato dagli operai del reparto più nuovo. L'analisi delle mansioni rileva un maggior rischio per gli addetti alla prelevazione del metallo e per i cambia-anodi; i prelevatori presentano la maggior percentuale di soggetti con fluorurie superiori al limite biologico.

La valutazione della fluoruria post-turno si presta inoltre alla verifica di programmi di medicina preventiva come quello intrapreso nell'azienda

TABELLA 1

Valori ambientali medi di fluoruri totali, gassosi e particolari, rilevati con campionamento di tipo fisso

REPARTI FORNI	N. Prelievi	F ⁻ in mg/m ³					
		Gassoso		Polveri		TOTALI	
		\bar{X}	D. S.	\bar{X}	D. S.	\bar{X}	D. S.
P.M. (a)	28	1,06 ± 0,42		1,32 ± 0,44		2,39 ± 0,9	
FU (b)	16	0,72 ± 0,44		0,61 ± 0,39		1,34 ± 0,8	
P.M. ÷ FU	44	0,94 ± 0,46		1,06 ± 0,55		2,0 ± 0,9	

(a) P.M. = Stabilimento di Porto Marghera.

(b) FU = Stabilimento di Fusina.

TABELLA 2

Media e deviazione standard delle fluorurie (a) post-turno riscontrate nel 1978 in una popolazione operaia addetta alla produzione di alluminio sul totale, nei due stabilimenti e divisa per mansioni

REPARTI O MANSIONI	N.	Fluoruria (mg/l)		% Soggetti con fluoruria ≥ 7 mg/l
		media	D.S.	
P.M.	100	3,1 ± 1,7		4,0
FU	79	3,3 ± 1,8		7,6
P.U. + FU	179	3,2 ± 1,7		5,6
Fornaioi	69	2,8 ± 1,6		2,9
Capi turno	17	3,2 ± 1,5		—
Prelevatori	29	3,9 ± 1,8		10,3
Cambia anodi	14	3,9 ± 1,4		7,1
Varie	50	3,0 ± 1,8		8,0

(a) Corrette a P.S. = 1024.

in questione, basato essenzialmente sull'uso di mezzi protettivi personali nelle situazioni lavorative più pericolose, sull'adozione di cabine con filtraggio dell'aria sui mezzi meccanici di intervento ai forni e su norme igieniche personali.

In Tab. 3 sono riportati i valori del controllo post-turno del 1979. Come si può notare si è avuto un calo generalizzato di quasi un punto dei valori

di fluoruria ed è diminuita grandemente la percentuale di soggetti con fluoruria al di sopra del limite biologico; unica eccezione i capi turno che forse a causa della loro mansione non usano molte cautele durante il lavoro. È da notare come tra i prelevatori e i cambia-anodi non esista più nessuna fluoruria elevata. L'andamento dei controlli 1978-79 conferma a nostro avviso la primaria importanza delle modalità di esposizione e della organizzazione del lavoro nel determinare la quantità di fluoruri assorbiti e quindi il rischio.

TABELLA 3

Media e deviazione standard delle fluorurie post-turno, controllo del 1979

REPARTI O MANSIONI	N.	Fluoruria (mg/l)		% Soggetti con fluoruria ≥ 7 mg/l
		media	D. S.	
P.M.	107	2,2	$\pm 1,2$	1,9
FU.	83	2,6	$\pm 1,7$	1,2
P.M. + FU.	190	2,4	$\pm 1,4$	1,6
Fornaioi	65	2,0	$\pm 1,8$	1,5
Capi turno	24	2,9	$\pm 1,5$	8,3
Prelevatori	43	2,6	$\pm 1,0$	—
Cambia anodi	16	2,6	$\pm 1,3$	—
Varie	42	2,3	$\pm 1,1$	—

Il valore urinario di fluoruria pre-turno, che è strettamente correlato all'accumulo osseo di fluoruro (« body burden » [5]), sebbene analizzato può fornire delle preziose indicazioni sia retrospettive che prospettiche sul totale della fabbrica oltre a dare indicazioni sull'accumulo di fluoro nell'osso dei singoli individui.

In Fig. 1 appare la ricostruzione, per così dire storica, dell'accumulo osseo di F^- in quest'azienda. Esiste una relazione lineare significativa al test statistico ($r = 0,537$) tra la durata dell'esposizione in anni e l'escrezione urinaria di F^- pre-turno. Dall'analisi della retta ottenuta risulta un aumento della fluoruria pre-turno pari a 0,035 mg/l per anno. La regressione ottenuta non solo ci conferma l'esiguità dell'accumulo passato ma ci permette di escludere che in generale tale accumulo possa portare i valori di fluoruria al di sopra del limite biologico: infatti dopo 30 anni di esposizione si avrebbe un aumento medio di fluoruria pari a 1 mg/l. Questa valutazione ci permette di escludere la possibilità di casi di fluorosi ossea in questa azienda. Inoltre i

valori pre-turno possono essere utilizzati oltre che per la valutazione sul singolo operaio anche per controllare l'andamento generale della fabbrica da questo punto di vista. Ovviamente la lentezza con cui il F⁻ si accumula nell'osso richiede che questo controllo sia fatto a una distanza piuttosto considerevole (dai tre ai cinque anni a seconda dei valori della fluoruria post-turno).

In Tab. 4 sono riportati i controlli delle fluorurie pre-turno negli stessi operai. Tali dati, per la vicinanza del controllo e per le inevitabili fonti di errore, vanno considerati come indicativi; nondimeno appare che in un anno e mezzo non vi è stato incremento dell'accumulo osseo di fluoro (nemmeno quello molto piccolo prevedibile in base alla retta di regressione di Fig. 1) e che sono diminuiti notevolmente i soggetti con valori di fluoruria uguale o superiore a 2,5 mg/l. Il tutto sembra avvalorare l'efficacia del programma di medicina preventiva i cui effetti si erano già visti dall'analisi del comportamento della fluoruria post-turno.

TABELLA 4

**Confronto tra valori medi di fluorurie pre-turno
in due controlli sugli stessi soggetti (N=125)**

ANNO 1978		ANNO 1979	
Fluoruria (mg/l)	% Soggetti con fluoruria \geq 2,5 mg/l	Fluoruria (mg/l)	% Soggetti con fluoruria \geq 2,5 mg/l
1,25	4	1,24	0,8
Differenza media dei due controlli ... — 0,01 mg/l.			
Test t paired ... — 0,13 (n.s.).			

BIBLIOGRAFIA

1. LARGENT, E.J. 1961. Fluorosis: the health aspects of fluorine compounds. Columbus, Ohio, State University Press, p. 140.
2. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). 1976. Criteria for a recommended standard of occupational exposure to hydrogen fluoride. U.S. Dep. Hlth. Educ. Welfare Public Hlth. Service, Center for Disease Control., pp. 1-174.
3. ELKINS, H.B., PAGNO, HOL. D. & SMITH, H.J.. 1974. Concentration adjustments in uric analysis. *J. Am. Ind. Hyg. Ass.* 35: 559-565.
4. DINMAN, B.D., BOWARD, W.J., BONNEY, T.B., COHEN, J.M. & COLWELL, M.O. 1976. Absorption and excretion of fluoride immediately after exposure - part 1. *JOM*. 18: 7-13.
5. HODGE, H.C. & SMITH, F.A. 1977. Occupational fluoride exposure. *JOM* 19: 12-39.

Rilievi ambientali e medici in un impianto di desolfurazione del metano, con particolare riferimento al rischio di intossicazione da arsenico

P. BERNARDINI, G. CARELLI, V. RIMATORI, R. LA BUA, T. LANGIANO e F. VINCI

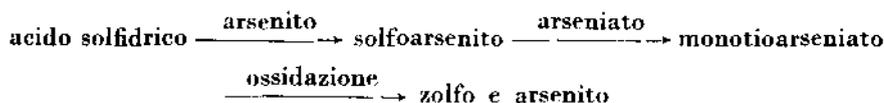
Istituto di Medicina del Lavoro, Facoltà di Medicina e Chirurgia dell'Università Cattolica del S. Cuore, Roma

INTRODUZIONE

In questi ultimi anni numerosi AA. hanno affrontato i problemi derivanti dalla presenza dell'arsenico nell'ambiente, studiandone la diffusione, la tossicologia e la patologia [1-6].

Scopo della presente comunicazione è l'esposizione di alcune risultanze preliminari relative ad un'indagine ambientale e medica condotta presso un impianto di desolfurazione di gas naturale in cui arsenico, anidride solforosa e zolfo costituivano i principali inquinanti. Il materiale particolato è stato raccolto su filtri a membrana ed analizzato per assorbimento atomico senza fiamma previa riduzione dell'arsenico ad arsina. L'anidride solforosa è stata determinata con metodo conduttometrico e lo zolfo per via colorimetrica [7].

L'acido solfidrico presente come impurezza (0,06 %) nel gas naturale trattato nello stabilimento viene eliminato secondo il seguente schema:



È stata sottoposta all'indagine medica tutta la popolazione dello stabilimento costituita da 64 soggetti, con un'età media di $36,8 \pm 7,7$ anni, e un'anzianità lavorativa per quello stabilimento di $6,1 \pm 3,4$ anni. Si sono effettuati accertamenti generali e miranti all'individuazione di eventuali patologie derivate dall'esposizione ad anidride arseniosa, anidride solforosa e zolfo.

RISULTATI AMBIENTALI

Nella Tab. 1 sono riportati i risultati delle misure di concentrazione ponderale in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di arsenico, zolfo e anidride solforosa riscontrate in varie zone dello stabilimento. Sono riportati i valori minimi e massimi del range di concentrazioni evidenziate in ciascun punto di prelievo.

TABELLA 1

Concentrazione di arsenico, zolfo e anidride solforosa in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nei vari reparti dell'impianto di desolforazione

REPARTO	As	S	SO ₂
Sala carica arsenicale	2,2 — 2050	—	—
Locale filtri	0,2 — 0,7	0,4 — 4,5	70
Insacco zolfo	0,7 — 19	1,8 — 230	17 — 20
Sala controllo	0,1 — 0,2	0,1 — 0,4	50 — 70
Mensa	0,02 — 0,06	—	—
Centrale elettrica	0,02 — 0,2	—	20
Forno inceneritore glicol	0,1 — 503	—	< 10 — 410
Linea desolforazione	0,01 — 0,5	0,1 — 0,5	—

RISULTATI MEDICI

Il quadro clinico generale che risulta dall'indagine medica effettuata ci sembra riassumibile nei seguenti punti:

1) Patologia irritativa a carico delle mucose oculari e respiratorie presente nelle percentuali indicate nella Fig. 1 in cui sono anche indicati i parametri di studio.

2) Patologia dell'apparato cardiovascolare: non si sono evidenziate lesioni da insufficienza arteriosa periferica o elettrocardiografiche aventi significato epidemiologico.

3) Patologia a carico del sistema nervoso periferico: in 10 casi sono state segnalate parestesie degli arti che non trovano riscontro nell'esame neurolo-

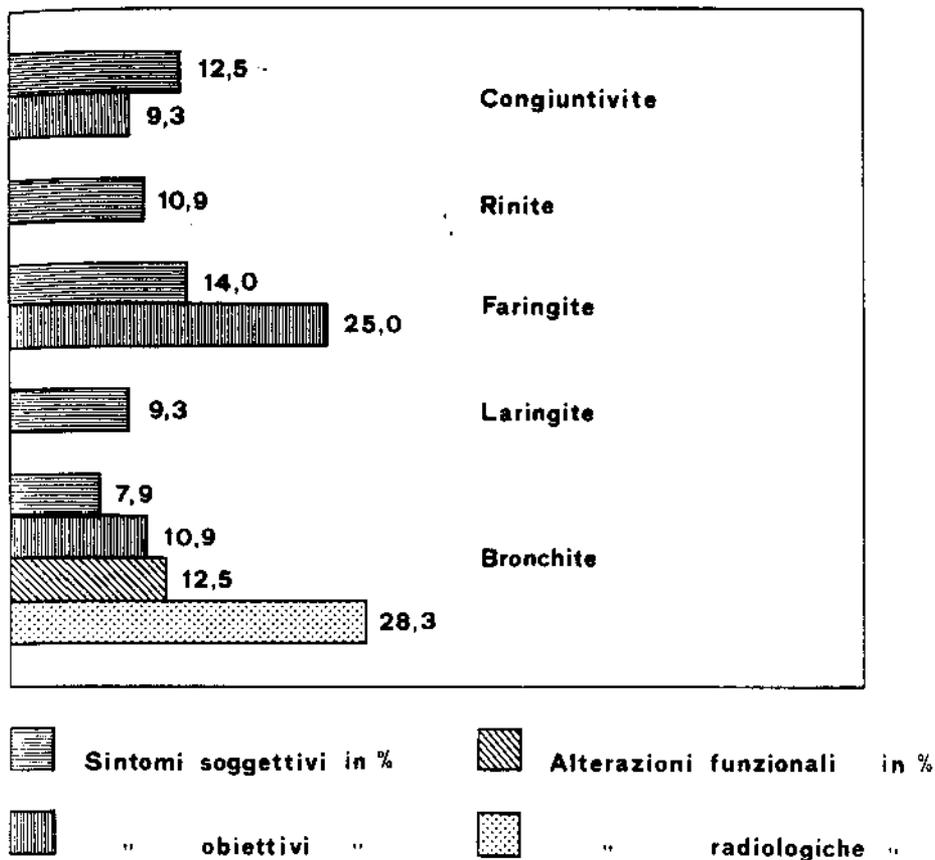


Fig. 1. — Patologia irritativa evidenziata negli operatori dell'impianto.

gico e neuroelettrico effettuato con elettromiografia e velocità di conduzione motoria. In particolare quest'ultima è risultata sempre nei limiti della norma.

4) Patologia cutanea con caratteristiche ascrivibili ad intossicazione da arsenico o di tipo ortoallergico da contatto con zolfo e arsenico: non è stata rilevata in alcun caso.

5) Patologia ematica evidenziabile dall'esame del sangue periferico: non è mai stata messa in evidenza.

6) Patologia a carico dell'apparato digerente: nella Fig. 2 sono indicate le percentuali dei dati patologici evidenziati, desunti dall'esame clinico (insufficienza digestiva in senso lato, gastroduodenopatie e colonpatie) e dagli esami sierofunzionali.

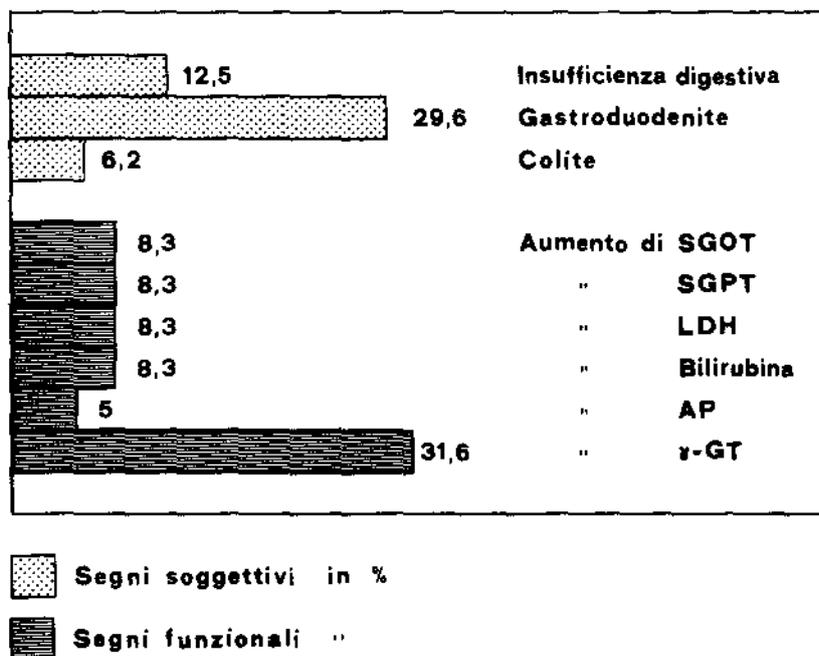


Fig. 2. — Patologia dell'apparato digerente ricavata dai dati anamnestici e dagli esami ematochimici.

DISCUSSIONE

Il TLV dell'ACGIH per l'arsenico ha subito negli ultimi anni numerose e sostanziali modifiche nelle tabelle in cui era indicato. Il valore relativo al 1979 è di $0,5 \text{ mg/m}^3$, nelle intenzioni di cambio è ridotto a $0,2 \text{ mg/m}^3$ e a $0,05 \text{ mg/m}^3$ riferito alla produzione di anidride arseniosa (tabelle dei carcinogeni). Il N.I.O.S.H. nel 1975 definisce esposizione ad arsenico la presenza di tali inquinanti in concentrazioni superiori a $0,002 \text{ mg/m}^3$.

Con queste chiavi di lettura, dai risultati della Tab. 1 si vede che nella sala insacco zolfo si realizza esposizione al rischio. In altre due posizioni si supera il TLV.

Per quanto riguarda la sala carica arsenicale si deve specificare che si tratta di un locale predisposto ad essere a perfetta tenuta. In questo locale infatti non sussiste praticamente contatto tra gli operatori e l'anidride arseniosa, in quanto la carica viene effettuata da personale munito di tute pressurizzate.

Per quanto riguarda infine i risultati relativi al forno inceneritore si nota un'ampia dispersione dei valori: ciò è attribuibile alla combinazione di tre

diverse quantità e qualità dei materiali bruciati e differenti situazioni microclimatiche in corrispondenza dell'operatore.

I dati derivati dall'indagine medica permettono di prospettare le seguenti osservazioni;

1) le percentuali di patologia irritativa mucosa evidenziate si presentano, nell'insieme, discretamente elevate, specie quando si considerino le risultanze dell'esame radiologico;

2) l'interesse alla ricerca di alterazioni elettrocardiografiche in soggetti esposti al rischio di intossicazione da arsenico ci sembra debba essere in una certa misura ridimensionato;

3) si può in questo caso anche ridimensionare il problema della neurotossicità periferica da arsenico, almeno nell'ambito dei livelli di esposizione suddetti;

4) l'apparato digerente ci sembra l'organo bersaglio del rischio da arsenico nell'ambito dei livelli di esposizione evidenziati. Ciò sia per quanto ricavabile dai dati clinici che dagli esami funzionali. In particolare ci sembra che l'esame delle gamma-GT debba considerarsi il più sensibile ad indicare segni di lesioni funzionali. Tale osservazione ci sembra suffragata dal fatto che in un nostro precedente studio [8] svolto su una popolazione con simili caratteristiche di esposizione al rischio, eccettuato l'arsenico, le gamma-GT risultavano elevate in percentuali sovrapponibili a quelle degli altri esami di funzionalità epatica.

CONCLUSIONI

I livelli evidenziati di inquinamento ambientale da arsenico con l'eccezione di due posizioni, ci sembrano collocarsi al di sotto del TLV dell'ACGIH per il 1979. Ciononostante, le risultanze dell'indagine medica, principalmente per quanto riguarda la patologia dell'apparato digerente, ci sembra mettano in risalto segni di danno all'organismo evidenti in elevate percentuali di soggetti. Il TLV ci sembra pertanto inadeguato a proteggere la salute dei lavoratori esposti. Ad un'analoga conclusione si giunge quando si esamini il problema della prevenzione dal rischio di cancerogenicità legata ad arsenico. In tal senso non si può che convenire con le conclusioni di un lavoro del 1977 in cui è formulata la proposta di ridurre a $0,002 \text{ mg/m}^3$ il TLV dell'arsenico [1].

L'intero problema assume un'ulteriore risvolto quando, come in questo caso, ci si trova in presenza di anidride solforosa che, pur essendo presente entro limiti accettabili, è accreditata di potenziale cocarcinogenicità quando associata ad arsenico.

BIBLIOGRAFIA

1. BLEJER, H.P. & WAGNER, W. 1977. Inorganic arsenic - Ambient level approach to the control of occupational cancerigenic exposure. In: Occupational Carcinogenesis. *Ann. New York Acad. Sci.* **271**: 176-186.
2. PINTO, S.S., HENDERSON, V. & ENTERLINE, P.E. 1978. Mortality experience of arsenic-exposed workers. *Arch. Environ. Health* **29**: 250-255.
3. FERGUSON, J.F. & GAVIS, J. 1972. A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water Res.* **6**: 1259-1274.
4. VENUGOPAL, B. & LUCKEY, T.D. 1978. *Metal Toxicity in Mammals*. Vol. 2; *Chemical Toxicity of Metals and Metalloids*, p. 207. Plenum Press, New York.
5. MILHAM, S. & STRONG, T. 1974. Human arsenic exposure in relation to a copper smelter. *Env. Res.* **7**: 176-182.
6. BAKER, E.L., HAYES, C.G., LANDRIGAN, P.J., HANDKE J.L., LEGER, R.T., HOUSWORTH, W.J. & HARRINGTON, J.M. 1977. A nation wide survey of heavy metal absorption in children living near primary copper, lead and zinc smelters. *Amer. J. Epidemiol.* **106**: 261-273.
7. BARTLETT, J.K. & SKOOG, D.A. 1954. Colorimetric determination of elemental sulfur in hydrocarbons. *Anal. Chem.* **26**: 1008-1011.
8. BERNARDINI, P., LANGIANO, T., VINCI, F., GOGGIAMANI, A. & ALBERTINO, C. 1979. Patologia professionale da idrogeno solforato in un impianto di desolfurazione del metano (in corso di stampa).

Inquinamento ambientale in uno stabilimento per la produzione di lega Fe-Cr

G. CASCIANI e F. RUSPOLINI

Consulenza Tecnica Rischi Professionali, INAIL, Roma

Scopo del presente lavoro è la verifica delle condizioni di inquinamento da polveri aerodisperse e da gas nell'ambito di uno stabilimento per la produzione di ferro-lega « Fe - Cr ».

La tecnologia adottata consiste nella riduzione della cromite ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) con carbon coke, in presenza di bauxite e quarzite. Il processo metallurgico si compie in forno elettrico, con elettrodi continui tipo Söderberg, ed ha la durata di circa 4 ore. Dopo lo spillaggio in siviera, la ferro-lega viene travasata in « barche » di raffreddamento e quindi portata all'impianto di frantumazione.

Dall'analisi del ciclo si è ipotizzata la presenza di particolato siliceo e cromitico nella zona di movimentazione delle materie prime; di particolato carbonioso nella zona di alimentazione elettrodi; di particolato costituito da cromo, in particolare esavalente, di anidride solforosa e ossido di carbonio, soprattutto nella zona dei forni.

I campioni di particolato sono stati raccolti su filtri in acetato di cellulosa o fibra di vetro (velocità di aspirazione 1,5 m/sec); i gas sono stati dosati con apparecchiature di rilevazione automatica (Miniature sulphur dioxide sampler Casella ed Ecolyzer 2000 Carbon Monoxide analyzer Engin. Sci.). I dosaggi della silice libera cristallina e del cromo sono stati eseguiti rispettivamente per diffrazione X ed assorbimento atomico con atomizzatore elettrotermico.

In Tab. 1 sono riportati i valori analitici desunti per le materie prime utilizzate, la ferro-lega e la scoria. Nelle Tab. 2, 3, 4, vengono invece esposti i valori dell'inquinamento riscontrato, con indicazioni di riferimento ai limiti TLV-TWA proposti dall'ACGIH.

Dall'esame dei risultati ottenuti è possibile individuare un consistente rischio di silicosi in tutte le fasi di preparazione, trasporto, dosatura e miscelazione delle materie prime. Sempre nell'ambito dei rischi da materiale par-

TABELLA 1

Composizione materiali e prodotti

Cromite		Bauxite		Scoria		Ferro Lega	
Cr ₂ O ₃	39%	Al ₂ O ₃	54%	SiO ₂	38%	Cr	62%
Al ₂ O ₃	8%	Fe ₂ O ₃	27%	Fe ₂ O ₃	1%	Fe	29%
SiO ₂	13%	SiO ₂	4%	Cr ₂ O ₃	4%	C	6%
MgO	24%	TiO ₂	4%	Al ₂ O ₃	20%	Si	2%
FeO	12%	Perdita a fuoco	11%	MgO	37%	S	1%
Perdita a fuoco	4%						

TABELLA 2

Concentrazioni medie (mg/mc) del particolato totale aerodisperso.
Tenore percentuale ponderale di quarzo

	Polveri totali (mg/mc)		Quarzo % in peso	TLV (mg/mc)	$\frac{\bar{c}}{TLV}$
	\bar{c}	σ			
Tramoggia alimentazione della cromite	2,82	1,27	4,3	4,10	0,69
Tramoggia alimentazione della quarzite	8,88	2,12	22,8	1,16	7,65
Arrivo nastro cromite (sala chiusa)	9,57	3,31	3,4	4,69	2,04
Locale bilance	5,90	2,11	8,4	3,37	1,75
Piano alimentazione elettrodi: durante la carica delle camicie .	4,73	0,97	1,0	7,50	0,63
Piano di carico forni elettrici: nel corso di operazioni diverse . .	2,50	1,86	tracce	—	—
Piano di colata forni elettrici .	1,17	0,49	tracce	—	—
Tracce della ferro-lega nelle « barche » di raffreddamento . . .	5,80	3,22	tracce	—	—

TABELLA 3

Concentrazioni medie (ppm) di CO ed SO₂

	CO	SO ₂
	TLV = 50 ppm	TLV = 5 ppm (a)
<i>Piano di carico forni (velocità vento = 0,4 m/sec.):</i>		
- durante la colata	15 ÷ 20 ^(b)	1,3
	3 ÷ 4 ^(b)	0,8
- dopo la colata	6 ÷ 8	0,4
- conduzione « muletto spingitore » (camp. personale) {	5 ÷ 7	0,4
	15 ÷ 18 ^(c)	0,8 ^(c)
<i>Piano alimentazione elettrodi (velocità vento = 0,1 m/sec.):</i>		
- durante la colata	25 ÷ 30	1,5
- dopo la colata	8 ÷ 10	0,3
<i>Piano di colata:</i>		
- punto di colata (velocità vento = 0,5 m/sec.) . .	3 ÷ 4	0,2
- travaso in « barche » (velocità vento = 0,7 m/sec.)	2 ÷ 3	0,1
<i>Locale Bilance:</i>		
- durante la colata	10 ÷ 15	6 ÷ 7
- dopo la colata	2 ÷ 3	0,1

(a) Nuovo limite TWA proposto = 2 ppm.

(b) I valori in alto riguardano postazioni sottovento.

(c) Mezzo diesel dotato di scarico anteriore diretto verso l'alto.

ticolato, si sono misurati notevoli tassi di concentrazione di polveri carboniose durante gli apporti di pasta elettrodica.

Le concentrazioni dei gas (CO ed SO₂) sono dipendenti dalle diverse fasi del ciclo operativo e dalle condizioni climatiche. In particolare i tassi sono massimi durante le fasi di colata e prevalenti nelle zone più elevate a causa delle forti correnti ascensionali. Tipico esempio è dato dal locale bilance, che, non sulla verticale dei forni, ma posto a buona altezza, risulta tuttavia interessato.

L'ipotesi della presenza di Cr^{VI}, dovuta a processi ossidativi secondari della fase metallurgica, risulta confermata pur se la concentrazione raggiunge, al massimo, il 50 % del valore TLV. Non è stata osservata alcuna correlazione

TABELLA 4

Concentrazioni medie ^(a) (mg/mc) di cromo esavalente e di cromo totale

	Cr ^{VI}	Cr totale
	TLV = 0,05 mg/mc	TLV = 0,5 mg/mc
<i>Piano di carico forni:</i>		
- durante la colata	0,018	0,040
- dopo la colata	0,008	0,012
<i>Piano alimentazione elettrodi:</i>		
- durante la colata	0,023	0,035
- dopo la colata	0,006	0,010
<i>Piano di colata (velocità ascensionale degli arciforni = 3 m/sec.):</i>		
- punto di colata	0,006	0,012
- travaso in « barche »	0,023	0,031

(a) I valori indicati in tabella rappresentano la media relativa a più prelievi eseguiti in giorni diversi con diverse condizioni ambientali; le deviazioni riscontrate sono trascurabili.

tra i tassi di Cr^{VI} e di Cr in altre forme. Il cromo totale presenta concentrazioni modeste.

I risultati ottenuti, che mostrano la prevalenza relativa della forma Cr^{VI} sulle altre, inducono a verificare la possibilità di parziale atomizzazione, alle alte temperature ed in funzione dei gradienti, e successiva rapida ossidazione.

Inquinanti metallici presenti nelle emissioni di inceneritori di rifiuti solidi urbani

G. VIVIANO, G. ZIEMACKI e F. D'INNOCENZIO

Laboratorio di Igiene del Territorio, Istituto Superiore di Sanità, Roma

INTRODUZIONE

Lo smaltimento di rifiuti solidi urbani mediante incenerimento è oggetto, in questi ultimi anni, di indagini tendenti a rilevare la composizione qualitativa e quantitativa delle emissioni con particolare attenzione ad alcuni microinquinanti ad alta tossicità.

Il largo utilizzo di questo tipo di impianti è motivato dalla possibilità di trasformare un prodotto molto instabile e contenente una alta percentuale di materiali putrescibili, come è il rifiuto solido urbano, in un materiale inerte mediante combustione a temperature varianti tra gli 850 e i 1000 °C. In tal modo è possibile ottenere scorie con una riduzione del 90 % del volume iniziale e del 70 % del peso iniziale [1].

Oltre alle scorie il prodotto di tale processo è una emissione di gas, vapori, aerosols e, per alcuni tipi di impianti, fanghi provenienti dai sistemi di abbattimento ad umido e dallo spegnimento delle ceneri.

Le emissioni suddette si presentano estremamente diversificate sia nella quantità che nella composizione, in relazione al tipo di impianto, alla sua conduzione, al tipo di carica (*input*) ed ovviamente al sistema di abbattimento delle polveri adottato.

In questo lavoro vengono presentati i primi risultati riguardanti le emissioni metalliche di una più ampia ricerca nella quale viene posta particolare attenzione ai composti organoclorurati ed ai metalli presenti nelle emissioni di vari inceneritori di rifiuti solidi.

Tale ricerca si ripromette la messa a punto delle tecniche di prelievo ed analisi per le suddette categorie di inquinanti e la loro applicazione all'analisi delle emissioni di diversi tipi di inceneritori, nonché di determinare eventuali correlazioni tra *input* ed emissioni.

MATERIALI E METODI

In campioni di ceneri prelevate al camino (ceneri volanti) e ceneri provenienti dagli impianti di abbattimento è stato quantizzato il contenuto di alcuni metalli.

I campioni esaminati provengono da quattro forni inceneritori che operano con le caratteristiche indicate in Tab. 1. In particolare va evidenziato che il forno A tratta un *input* in cui sono prevalentemente presenti rifiuti costituiti da contenitori ed altri oggetti in materiali plastici.

Parametro critico in questo tipo di campionamento è il rispetto delle condizioni di isocinetismo poiché, come noto, in caso contrario si avrebbero variazioni sia quantitative che qualitative nel campione. In Tab. 2 si può vedere come variano le quantità di polvere totale ed alcuni suoi costituenti con prelievi effettuati in ipocinetismo ed ipercinetismo [2].

I campioni di polvere da analizzare sono stati trattati con acido nitrico concentrato esente da impurezze metalliche; il rischio di perdita dei metalli più volatili è stato evitato conducendo l'attacco in palloncini in vetro muniti di refrigerante a ricadere.

Tutto il materiale in vetro utilizzato è stato opportunamente trattato al fine di evitare cessione di metalli al campione. La sospensione nitrica così ottenuta è stata filtrata su lana di quarzo, perfettamente lavata con acido nitrico, e quindi portata a volume con acqua distillata.

TABELLA 1

Indicazioni relative agli impianti di incenerimento dai quali provengono i campioni

IMPIANTO	Sistema di raffreddamento dei fumi	Sistema di depolverazione dei fumi	Temperatura media dei fumi al camino in °C	Campione prelevato
A	Acqua	Scrubber	400	a) Ceneri al camino b) Fanghi dallo scrubber
B	Scambiatore ad aria	Multiciclone	300	a) Ceneri al camino b) Ceneri dal multiciclone
C	Acqua	Elettrofiltri	250	Ceneri al camino
D	Acqua	Elettrofiltri	250	Ceneri dall'elettrofiltro

Nota: Tutti gli inceneritori di cui sopra trattano il rifiuto tal quale. L'inceneritore A tratta prevalentemente rifiuti con alta concentrazione di materiali plastici.

TABELLA 2

Variazioni della quantità di polveri campionate e della loro composizione
in funzione del flusso di prelievo

INQUINANTE	Prelievo isocinetico % nelle polveri	Prelievo ipercinetico variazione % (a)	Prelievo ipocinetico variazione % (b)
Polveri	100,00	— 13,2	+ 68,9
Ferro	4,70	— 27,1	+ 117,3
Stagno.	0,14	— 4,5	+ 100,0
Piombo	4,80	+ 64,1	— 15,3

(a) Flusso di prelievo maggiorato del 30%.

(b) Flusso di prelievo diminuito del 60%.

I campioni così preparati sono stati analizzati mediante spettrofotometria di assorbimento atomico sia con atomizzazione di fiamma che senza (fornace di grafite).

RISULTATI

Nella Tab. 3 sono riportate le concentrazioni in ppm dei metalli ricercati, espressi come elemento, distribuiti in tre gruppi secondo i criteri di classificazione adottati dal regolamento della Repubblica Federale Tedesca [3] e dalla provincia autonoma di Bolzano [4]. Tali regolamenti prevedono i seguenti limiti per le suddette classi:

- I Classe 20 mg/Nm³ per emissioni totali superiori o uguali a 0,1 kg/h;
- II Classe 50 mg/Nm³ per emissioni totali superiori o uguali a 1 kg/h;
- III Classe 75 mg/Nm³ per emissioni totali superiori o uguali a 3 kg/h;

Nel caso siano presenti elementi delle tre classi la loro somma non deve superare i 75 mg/Nm³.

Dall'esame della suddetta tabella si può notare come vi siano differenze a volte notevoli nelle concentrazioni di metalli nei campioni provenienti da diversi impianti. Tale differenza è imputabile sia alla diversità del tipo di impianto sia alla diversità del materiale di partenza che può variare la sua composizione in relazione a fattori diversi quali la località di provenienza dei rifiuti, la stagione ecc. Tuttavia, campionamenti effettuati nell'ambito di uno stesso impianto, dove la carica presumibilmente presenta una maggiore omogeneità, hanno rilevato differenze (dal 10 % al 50 % in più o in meno) nella composizione a seconda che il campione sia costituito da ceneri volanti

TABELLA 3

Risultati dei rilevamenti relativi alla concentrazione di alcuni metalli nelle polveri provenienti da inceneritori di rifiuti solidi urbani
(concentrazioni espresse in ppm)

IMPIANTO	A		B		C	D
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
1ª classe:						
V	344	357	333	535	954	468
Cr.	208	105	355	272	658	387
Ni	364	98	180	161	85	217
As	1.224	376	827	480	1.772	1.125
Cd	52	20	34	19	819	172
Hg	1.543	1.323	1.841	2.377	3.749	2.270
Pb	5.073	3.097	662	791	19.406	4.391
2ª classe:						
Ba	57	67	53	140	78	53
Co	11	14	27	33	16	31
Sb	36	42	57	74	142	67
Zn	1.449	2.176	5.341	4.768	46.194	12.763
3ª classe:						
Al.	196.594	216.417	112.336	114.736	189.702	129.486
Cu	1.711	869	1.546	751	2.637	2.780
Fe	20.177	11.561	21.157	22.981	6.635	18.630
Mn	936	1.339	3.407	3.801	903	1.638
Sn	68	201	32	82	137	166

(a) Campione prelevato al camino.

(b) Campione proveniente dall'impianto di abbattimento.

o ceneri abbattute dall'impianto di depolveramento. Una spiegazione di tale differenza va ricercata nel fatto che le polveri a più alta granulometria e a peso specifico maggiore vengono trattenute in maggior parte dagli impianti di abbattimento; nel caso degli elettrofiltri entrano in gioco anche altri fattori fisici come la resistività, l'umidità ecc. [5]. Le differenze di concentrazione di metalli riscontrate nei due campioni, ceneri volanti e ceneri dal depolveratore,

andrebbero imputate quindi, alla differente struttura fisica del granulo di polvere che contiene il metallo ed in definitiva al prodotto dal quale proviene la polvere stessa (es. ceneri leggere dall'incenerimento della carta, più pesanti dall'incenerimento di materiali plastici ecc.).

In Tab. 4 sono riportati i dati relativi alle emissioni del forno A espressi in g/h. Tale rappresentazione dà una più precisa quantizzazione della emissione e dei potenziali problemi di impatto ambientale che un impianto del

TABELLA 4

Quantità media di metalli emessi dell'impianto A. Tale impianto presenta una emissione mediata polveri di 4 Kg/h

METALLO	Emissione media in g/h	METALLO	Emissione media in g/h	METALLO	Emissione media in g/h
V	1,4	Hg	6,2	Al	786,4
Cr	0,8	Pb	20,3	Cu	6,8
Ni	1,4	Co	0,05	Mn	3,7
As	4,9	Zn	5,8	Fe	80,7
Cd	0,2	Sb	0,1	Ba	0,2
				Sn	0,3

genere può rappresentare. Si deve inoltre considerare che un inceneritore come quello in oggetto tratta mediamente 1 t/h di rifiuto solido e può quindi essere considerato un impianto di piccola potenza.

Si tenga conto che un impianto viene considerato remunerativo per il recupero del calore quando incenerisce più di 4 t/h di rifiuto solido [6]. Analisi condotte su inceneritori americani di potenzialità superiori a 2 t/h hanno indicato emissioni di polveri tra i 6 e i 14 kg per tonnellata di rifiuto incenerito [7]. Il Public Health Service (U.S.A.) indica come emissione media degli impianti di incenerimento 8 kg di polveri per tonnellata di rifiuto trattato [8].

La maggior parte degli inceneritori di rifiuti solidi urbani dei grossi centri urbani italiani rientrano anch'essi in questi ordini di grandezza.

DISCUSSIONE

I dati rilevati, seppure su un piccolo numero di inceneritori, permettono di trarre alcune indicazioni relative a questo tipo di trattamento dei rifiuti solidi urbani.

L'emissione di metalli si presenta molto varia e sensibilmente alta per quanto riguarda alcuni; quelli a concentrazione superiore ai 1000 ppm risultano essere nell'ordine Al, Fe, Pb, Zn, Hg, As, Mn. Per quanto riguarda i diversi metodi di depolverazione, sebbene sia impossibile trarre considerazioni definitive, va rilevato come dai dati ottenuti tali metodi sembrerebbero avere efficienza diversa da metallo a metallo.

Come già accennato, troppi sono i fattori che influenzano il fenomeno per poter trarre corrette conclusioni.

Va rilevato per certo, invece, che, per analisi di questo tipo, non è rappresentativo della composizione di una emissione un campione di polveri proveniente dall'impianto di depolverazione. Gli scarti notevoli riscontrati nei campioni in oggetto confermano infatti come il solo campione rappresentativo della concentrazione di metalli in una emissione sia quello prelevato al camino in condizioni di isocinetismo.

Difficile risulta invece la valutazione dell'impatto ambientale delle emissioni rilevate in quanto occorrerebbe la valutazione di numerosi altri fattori tra i quali la dispersione della emissione, il suo degradamento nel tempo, la forma chimica nella quale il metallo si trova, ecc.

Tuttavia i dati rilevati indicano come non sia da trascurare il controllo di emissioni da tali impianti che, alla luce di normative esistenti in altri paesi, sarebbero al limite o addirittura, per alcuni composti, al di sopra dei livelli giudicati accettabili.

BIBLIOGRAFIA

1. ANDREONI, G. 1978. Tecnica dell'incenerimento dei rifiuti solidi urbani. XVII Corso di aggiornamento in Ingegneria Sanitaria, Politecnico di Milano.
2. OTTAVIANI, M., VIVIANO, G., ZIEMACKI, G. & MUSMECI, L. 1978. Considerazioni sul rilevamento di emissioni industriali; *Rass. Chim.* 4: 249-255.
3. First General Administrative Regulation Under the Federal Immissions Control. Pubblicato in: *Gemeinsames Ministerialblatt* Vol. 25, n. 24, September 4 1974, pp. 426-452.
4. Supplemento ordinario al B.U. della Regione Trentino Alto Adige, 31 maggio n. 27, 1977.
5. PERRY, J.H. *Chemical Engineers' Handbook*. 4th edition.
6. BONOMO, L., BOZZINI, G., BRANCATO, B. & de FRAIA FRANGIPANE, E. 1976. Lo smaltimento dei rifiuti solidi nella attuale situazione italiana. *Ing. Amb.* 3; 281-298.
7. U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1973. *Compilation of Air Pollutant Emission Factors*. AP - 42. Second edition.
8. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH, EDUCATION, AND WELFARE. 1969. *Air Quality Criteria for Particulate Matter*. N.A.P.C.A. Publication No. AP - 49.

Valutazione del rischio da zinco in lavorazioni di zincatura termica: monitoraggio sull'ambiente

C. SALA e N. D'ALETTO

Servizio di Medicina del Lavoro, Ospedale di Lecco

INTRODUZIONE

Lo zinco esplica contro gli agenti atmosferici una azione protettiva passiva di «barriera» ed una protezione attiva di tipo galvanico data la sua maggior elettropositività rispetto al ferro: la zincatura termica costituisce pertanto uno dei modi più validi di protezione contro la corrosione dei metalli ferrosi. Si tratta inoltre di un processo in continua espansione, tanto da assorbire attualmente circa un terzo del consumo totale di zinco.

Tutti i cicli di zincatura termica prevedono le fasi fondamentali di preparazione della superficie e di zincatura vera e propria e le fasi accessorie di controllo, rifinitura, eventuale dezincatura di pezzi non perfettamente zincati, ecc. Si possono distinguere un procedimento «continuo» che svolge tutte le fasi in linea con elevata automazione ed un procedimento «semi-continuo» in cui sia le fasi fondamentali di preparazione e di zincatura sia le fasi accessorie sono discontinue anche se singolarmente automatizzate. Il procedimento continuo viene utilizzato per il nastro e per i fili, quello semi-continuo per pezzi di qualsiasi dimensione e forma.

Si può inoltre distinguere una zincatura «a secco» dove il pezzo, dopo «flussaggio», viene essiccato prima dell'immissione nella vasca di zinco fuso, ed una zincatura «ad umido» dove il pezzo, immediatamente dopo il decapaggio viene immerso in un bagno di cloruro d'ammonio fuso sovrastante una metà del bagno di zinco e separato da una paratia dal corrispondente strato di zinco dell'altra metà vasca.

Rispetto alla zincatura termica non emergono, nella corrente letteratura di igiene ambientale e medicina del lavoro, dati sui rischi connessi con tale processo peraltro molto diffuso.

Riteniamo utile esporre i risultati della nostra esperienza. Abbiamo condotto una indagine in 7 reparti di zincatura continua a secco di filo, in tre reparti di zincatura continua a secco di pezzi d'acciaio, in uno di pezzi di ghisa malleabile e in un reparto di zincatura ad umido di pezzi di acciaio.

PARTE SPERIMENTALE

Zincatura continua di fili d'acciaio

Viene eseguita attraverso le seguenti fasi:

- svolgimento dei fili dagli aspi e saldatura elettrica del capo finale di una bobina con il capo iniziale della successiva per creare continuità di trattamento;

- trattamento termico in bagno di piombo fuso a temperature variabili da 500 a 700 °C. La superficie del piombo è generalmente ricoperta da uno strato di graniglia di coke di petrolio o vermiculite dello spessore di circa 5 cm;

- raffreddamento in aria per convezione naturale o forzata e/o con spruzzi d'acqua;

- decapaggio in acido cloridrico di media concentrazione (15-18 % a vasca nuova);

- lavaggio in acqua;

- « flussaggio » per immersione in una soluzione di cloruro di zinco e di ammonio o solo cloruro di ammonio;

- essiccamento in forno ad aria riscaldata recuperando calore dai fumi del bruciatore della vasca di zinco;

- immersione nella vasca di zinco fuso a temperature di poco superiori a 450 °C. Nella vasca è contenuto, sul fondo, uno strato di piombo fuso di circa 15 cm che, oltre alle buone proprietà di scambio e di volano termico, ha una densità tale da fermare le scorie che si formano per immersione dei pezzi;

- raffreddamento in aria per convezione naturale;

- riavvolgimento su aspi.

Dati di campionamento e di analisi chimica

Per determinare la concentrazione atmosferica di zinco, l'aria è stata campionata utilizzando membrane cellulosiche del diametro di 50 mm e di porosità 0,45 μ m previamente portate a peso costante. La durata dei campionamenti è stata di circa due ore ad un flusso medio di poco inferiore a 20 l/min. Dopo la pesata le membrane sono state attaccate a caldo con acido nitrico fino a distruzione della matrice organica, e dopo opportuna diluizione del liquido derivante dall'attacco acido è stata eseguita l'analisi dello zinco mediante spettrometria ad assorbimento atomico. Sono stati effettuati anche campionamenti mediante gorgogliatori a setto poroso nei casi in cui si voleva determinare anche la concentrazione di cloruro di ammonio.

I risultati delle determinazioni sono riportati nella Tab. 1.

TABELLA 1

Concentrazione atmosferica di zinco nella zincatura termica del filo

REPARTO	N. linee di zincatura	N. linee di patentamento	CONCENTRAZIONE ATMOSFERICA DI ZINCO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
			Nell'intero reparto (media ed estremi)	Presso le vasche (media)	Nelle altre posizioni (media)
A	1	—	0,119 (0,013 — 0,660)	0,247	0,066
B	1	—	0,030 (0,003 — 0,075)	0,038	0,028
C	2	1	0,068 (0,012 — 0,230)	0,171	0,027
D	1	—	0,012 (0,005 — 0,043)	0,034	0,008
E	1	1	0,089 (0,022 — 0,226)	0,132	0,071
F	2	—	0,061 (0,030 — 0,125)	0,068	0,056
G	2	—	0,121 (0,065 — 0,160)	0,124	0,118

Le concentrazioni atmosferiche di zinco sono risultate modeste in prossimità delle vasche e pressoché trascurabili nelle posizioni di svolgimento e riavvolgimento dei fili, i valori medi riscontrati nei diversi reparti sono confrontabili.

Zincatura semicontinua « a secco » di pezzi

Le fasi tecnologiche sono analoghe a quelle viste nella zincatura del filo; rispetto a questa, oltre alla discontinuità e ad una manualità superiore emergono come differenze:

- l'assenza delle vasche di piombo per il trattamento termico;
- la composizione del liquido di « flussaggio », costituito in netta prevalenza da cloruro di zinco con solo un 10 % di cloruro di ammonio;
- la presenza di vasche di passivazione dei pezzi zincati con soluzioni molto diluite di cromati alcalini.

I campionamenti e le analisi condotte in modo analogo hanno portato ai risultati sintetizzati nella Tab. 2.

**Concentrazione atmosferica di zinco nella zincatura termica
di pezzi semicontinua**

REPARTO	N. linee di zincatura	Tipo di pezzi zincati	Zinco (mg/m ³) medie ed estremi
H	3	Tralicci, profilati, squadrette	1,99 (0,43 — 6,59)
I	2	Raccordi in ghisa malleabile	1,25 (0,16 — 3,80)
L	1	Bulloni	0,052 (0,031 — 0,070)

Le concentrazioni atmosferiche di zinco sono risultate nettamente più elevate rispetto a quelle riscontrate nei reparti di zincatura di filo (L, H e I), mentre nella zincatura dei bulloni è risultata dello stesso ordine di grandezza.

Zincatura manuale « ad umido » di pezzi

In questo processo si è osservato il massimo di presenza e di manualità in prossimità della vasca di zincatura. Gli addetti trasportano con un argano o con un carro-ponte i pezzi decapati sul bordo della vasca e li lasciano per un breve periodo ad essiccare e ad assorbire calore per irraggiamento; lo immergono poi molto lentamente nello strato di cloruro di ammonio e successivamente nello strato di zinco, lo fanno poi riemergere nella parte di vasca non coperta da cloruro di ammonio, fanno scolare lo zinco residuo o pongono in centrifuga una serie di piccoli pezzi, raffreddano poi in vasca di acqua. Tutte queste mansioni vengono svolte nel raggio di pochi metri dalla vasca.

I campionamenti e le analisi condotte analogamente ai precedenti hanno portato ai risultati esposti nella Tab. 3.

La dispersione di zinco è risultata modesta e quella di cloruro di ammonio relativamente elevata, entrambe inferiori all'atteso, forse per la protezione che per « effetto camino » convoglia in alto i fumi.

La concentrazione atmosferica di acido cloridrico in prossimità delle vasche di decapaggio è risultata apprezzabile, queste ultime, data l'ubicazione, rimangono però sempre sopravento rispetto alla vasca di zinco e interessano soltanto per brevi periodi gli addetti.

Anche in questo caso risulta difficile dire quali composti di zinco, oltre all'ossido, siano presenti nei fumi; non è del resto agevole prevedere quali reazioni chimiche avvengano alla temperatura del bagno. Alcuni probabili

TABELLA 3

**Concentrazione atmosferica di zinco e cloruro di ammonio
nella zincatura ad umido dei pezzi**

REPARTO	N. linee di zincatura	Tipo di pezzi zincati	Zinco (µg/m ³) media ed estremi	NH ₄ Cl (µg/m ³) media ed estremi
M	1	Catene, griglie, pezzi di piccola carpenteria	0,171 (0,037 — 0,515)	1,04 (0,25 — 2,50)

composti ($ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$), subiscono decomposizione già attorno a 150 °C. Informazioni migliori si potrebbero ottenere mediante prove non distruttive sulle membrane, quali ad esempio la diffrazione X.

DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

La dispersione di zinco è risultata contenuta e lontana dai valori limite di esposizione in tutti i reparti di zincatura continua di filo e appare scarsamente dipendente dai seguenti parametri che li differenziano:

- caratteristiche costruttive e capacità delle vasche;
- protezione superficiale delle vasche con letti di graniglia di coke di petrolio, vermiculite o altro materiale;
- presenza ed efficienza dei sistemi di aspirazione;
- disposizione spaziale delle linee di zincature;
- presenza contemporanea nel reparto di linee di zincatura e di patentamento e/o di altri trattamenti del filo.

La saltuarietà degli interventi in prossimità delle vasche, data la continuità del processo, rende in teoria il rischio da zinco molto modesto. Occorre comunque tener conto di altri rischi legati al ciclo di zincatura che possono assumere talvolta pari o maggiore importanza e comunque avere influenza sul rischio in esame. Tra questi ricordiamo:

- dispersione di piombo il cui limite di esposizione è molto più severo di quello dello zinco;
- l'irraggiamento termico durante gli interventi di rimozione delle scorie dalle vasche o di disincaglio dei fili dopo rottura;
- la dispersione di acido cloridrico, qualora le vasche di decapaggio non siano dotate di aspirazione efficiente e vengono a trovarsi in prossimità di posizioni di lavoro fisse.

Nei reparti di zincatura a secco di pezzi la dispersione di zinco costituisce un fattore di rischio molto importante tenendo conto del fatto che la permanenza in prossimità delle vasche e la manualità aumentano in modo sensibile anche per la normale conduzione della linea, oltre che per la rimozione delle scorie.

La grandezza dei pezzi da zincare e la conseguente capacità delle vasche sembra giocare un ruolo importante sulla dispersione di zinco; i valori pressoché trascurabili riscontrati durante la zincatura dei bulloni ne sono una prova. Sono del resto ovvie le difficoltà di dotare di efficienti sistemi di aspirazione vasche dove vengono zincati pezzi lunghi oltre 10 m.

Emerge inoltre il problema di stabilire sotto quale forma lo zinco è contenuto nei fumi data la diversità dei valori limite di esposizione; ci si deve riferire infatti a 5 mg/m³ per ZnO e ad 1 mg/m³ per ZnCl₂. Bisogna tener conto anche della possibile dispersione contemporanea di ZnO e HCl che potrebbero reagire tra loro nell'aria o sulla membrana stessa durante il campionamento.

La zincatura ad umido comporta una dispersione di zinco modesta, ma una più sensibile dispersione di NH₄Cl e il massimo di manualità e di permanenza in prossimità della vasca con esposizione a calore raggianti. Un maggior approfondimento dell'esposizione a zinco durante la zincatura termica può derivare dall'associazione del campionamento personale al campionamento in posizione fissa, in particolare per gli interventi sulle vasche; inoltre appare necessaria nella maggior parte dei casi una valutazione biologica della dose assorbita.