

## **Il rischio di saturnismo nell'industria di trasformazione del policloruro di vinile**

A. BERGAMASCHI, G. CARELLI, N. MAGNAVITA, F. VINCI e A. VINCENTI

*Istituto di Medicina del Lavoro, Università Cattolica, Roma*

Il ciclo tecnologico dell'industria, oggetto delle nostre osservazioni, consiste nella produzione di granuli di PVC, ottenuti trasformando e mescolando il prodotto iniziale, PVC in polvere, con tutta una serie di ingredienti fra i quali largamente rappresentati sono composti a base di piombo, usati come stabilizzanti: il solfato tribasico di Pb, lo stearato e lo stearato bibasico di Pb, il fosfito e il biossido di Pb.

La nostra indagine è stata indirizzata alla rilevazione della concentrazione del Pb nell'aria ambiente e alla valutazione dello stato di salute delle maestranze con riferimento all'esistenza di eventuali segni di impregnazione o intossicazione di piombo.

Le nostre osservazioni si sono succedute per un periodo di circa 6 anni. Per i primi due anni di attività (1971-73) l'industria ha operato in condizioni igienico-ambientali carenti, con la pressoché totale mancanza di apparati di prevenzione o protezione dagli inquinanti. Successivamente è stata operata una completa revisione del ciclo tecnologico, reso completamente automatizzato, e una estesa e razionale attuazione di impianti di aspirazione che hanno consentito, nell'arco di circa 1 anno, di giungere a una bonifica dell'ambiente.

Abbiamo riportato pertanto i risultati dei rilievi da noi eseguiti distinguendoli in rapporto alle due fasi: prima e dopo la messa in atto delle misure preventive nell'ambiente di lavoro.

### **OSSERVAZIONI CLINICHE**

Abbiamo sottoposto ad indagini cliniche 139 soggetti di sesso maschile; alcune caratteristiche della popolazione esaminata sono riportate nella Tab. 1.

## Alcune caratteristiche dei soggetti esaminati

	N. soggetti	%
Età: anni 20 - 30 . . . . .	26	18,70
31 - 40 . . . . .	60	43,16
41 - 50 . . . . .	31	22,30
oltre 50 . . . . .	22	15,82
Durata dell'esposizione:		
- 6 anni . . . . .	139	100,00
Mansione lavorativa:		
- addetti impianti . . . . .	68	48,92
- addetti servizi . . . . .	30	21,58
- addetti magazzino . . . . .	24	17,26
- addetti manutenzione . . . . .	12	8,63
- addetti laboratorio . . . . .	5	3,59

In rapporto all'entità della diversa esposizione al piombo abbiamo suddiviso la popolazione operaia in tre gruppi.

Il 1° gruppo comprende 30 soggetti di sesso maschile di età media 34,23 anni (max 58-min 24) svolgenti mansioni di: addetti servizi amministrativi (n. 12), addetti servizi generali (n. 15), addetti alla manutenzione edile (n. 3). I soggetti compresi in questo gruppo sono da ritenersi non esposti al rischio di saturnismo, in quanto i compiti lavorativi loro affidati non comportano né direttamente né indirettamente, contatto con il piombo.

Il 2° gruppo comprende 41 soggetti di sesso maschile di età media 32, 80 anni (max 58-min 22) svolgenti mansioni di carrellisti (n. 12), addetti carico e scarico (n. 12), addetti manutenzione meccanica e elettrica (n. 12), addetti a lavori vari (n. 5). Per questi soggetti l'esposizione al rischio si può considerare modesta.

Il 3° gruppo comprende 68 soggetti di sesso maschile di età media 35, 16 anni, (max 51-min 20) svolgenti mansioni di: addetti dosatura ingredienti (n. 9), addetti ai turbomiscelatori (n. 18), addetti all'estrusione (n. 18), addetti alla confezione (n. 9), addetti mansioni varie (n. 14). L'entità della esposizione al piombo per questi operai è da ritenersi elevata.

TABELLA 2

## Determinazione del Pb nell'aria

A N N O	Centro Ambiente	Dosatura Stabilizzanti	Turbomiscelatori	Estrusori
1971	0,13	4,6	1,4	0,6
	0,17	4,2	2,2	0,5
	0,06	2,4	0,6	0,08
	0,03	3,5	1,8	0,8
	0,09	4,1	1,7	0,7
1972	0,05	1,6	2,51	0,07
	0,12	3,4	1,6	0,09
	0,15	2,2	0,9	0,06
	0,16	1,2	0,55	0,31
	0,11	1,8	1,25	0,16
1973	0,007	2,1	0,21	0,26
	0,005	3,3	0,08	0,09
	0,003	4,2	0,05	0,15
	0,010	2,9	0,05	0,15
	0,015	1,8	0,07	0,09
1974	0,012	0,006	0,006	0,002
	0,009	0,010	0,002	0,006
	0,010	0,005	0,012	0,001
	0,006	0,004	0,008	0,003
1975	0,003	0,002	0,004	0,005
	0,002	0,003	0,002	0,003
	0,009	0,001	0,004	0,002
	0,015	0,001	0,001	0,001
1976	0,001	0,003	0,010	0,002
	0,001	0,008	0,001	0,010
	0,008	0,007	0,008	0,001
	0,006	0,001	0,001	0,003

Per valutare l'esistenza di segni riferibili a saturnismo ci siamo basati su: l'esame clinico generale, l'esame emocromocitometrico, la ricerca dei punteggiati basofili nelle emazie e la determinazione dell'ALA e del piombo nelle urine, eseguiti con frequenza semestrale.

### RISULTATI

I risultati delle determinazioni del Pb nell'aria e di ALA e Pb nelle urine sono riportati nelle Tab. 2 e 3.

Abbiamo proceduto a un confronto statistico dei dati ottenuti nei diversi gruppi di popolazione operaia con diversa esposizione a rischio di saturnismo, in rapporto ai due periodi di tempo considerati, avvalendoci del metodo del  $X^2$  (Tab. 4, 5, 6).

TABELLA 3

#### Determinazione dell'Ala (mg % cc) e del piombo ( $\mu\text{g/l}$ ) urinari

	Ala (mg % cc)	N. soggetti	%	Piombo ( $\mu\text{g/l}$ )	N. soggetti	%
<i>Gruppo 1° (30 soggetti):</i> 1971-76. . . . .	fino 0,30	30	100,0	fino 20	19	63,30
				21 - 40	11	36,70
<i>Gruppo 2° (41 soggetti):</i> 1971-73. . . . .	fino 0,30	29	70,8	fino 20	14	34,20
	0,31-0,60	12	29,2	21 - 40	20	48,70
				oltre 40	7	17,10
1974-76. . . . .	fino 0,30	41	100,0	fino 20	35	85,40
				21 - 40	6	16,60
<i>Gruppo 3° (68 soggetti):</i> 1971-73. . . . .	fino 0,30	6	8,8	fino 20	3	4,40
	0,31-0,60	37	54,4	21 - 40	9	13,20
	oltre 0,60	25	36,8	41 - 80	15	22,10
				81 - 120	19	27,90
				oltre 120	22	32,40
1974-76. . . . .	fino 0,30	35	51,5	fino 20	35	51,50
0,31-0,60	29	42,7	21 - 40	21	30,80	
oltre 0,60	4	5,8	41 - 80	12	17,70	
			81 - 120	—	—	
			oltre 120	—	—	

TABELLA 4

**Confronto dei valori di escrezione urinaria di Ala e Pb nei soggetti del gruppo 2° in rapporto ai due periodi di rilevazione considerati (metodo del  $\chi^2$ )**

	Periodo	Periodo	G.L.	$\chi^2$	P
ALA . . . . .	1971-73	1974-76	1	14,05	< 0,001
Pb . . . . .	1971-73	1974-76	2	6,10	< 0,05

TABELLA 5

**Confronto dei valori di escrezione urinaria di Ala e Pb nei soggetti del gruppo 3° in rapporto ai due periodi di rilevazione considerati (metodo del  $\chi^2$ )**

	Periodo	Periodo	G.L.	$\chi^2$	P
ALA . . . . .	1971-73	1974-76	1	33,82	< 0,001
Pb . . . . .	1971-73	1974-76	2	55,07	< 0,001

TABELLA 6

**Confronto dei valori di escrezione urinaria di Ala e Pb nei soggetti del 2° e 3° gruppo in rapporto ai due periodi di rilevazione considerati (metodo  $\chi^2$ )**

1971-73			G.L.	$\chi^2$	P
ALA . . . . .	Gruppo 2°	Gruppo 3°	2	49,19	< 0,001
Pb . . . . .	Gruppo 2°	Gruppo 3°	3	51,68	< 0,001
1974-76			G.L.	$\chi^2$	P
ALA . . . . .	Gruppo 2°	Gruppo 3°	1	28,53	< 0,001
Pb . . . . .	Gruppo 2°	Gruppo 3°	2	13,20	< 0,005

Dall'elaborazione statistica dei dati risulta che esiste una connessione altamente significativa tra esposizione a Pb e alterazioni dei parametri bio-umorali considerati (ALA e Pb urinari) tale da differenziare nettamente i tre gruppi; esiste inoltre una connessione altamente significativa tra le alterazioni sopra dette in rapporto anche alle diverse epoche nelle quali si sono effettuate le rilevazioni (1971-73; 1974-76): prima e dopo cioè la campagna di bonifica ambientale.

Per quanto in particolare deriva dalla nostra esperienza ci pare importante mettere in risalto come condizioni igienico-ambientali carenti, sia pure protratte per un periodo di tempo relativamente breve (2 anni), sono state sufficienti per provocare nei soggetti con maggiore esposizione a Pb (3° gruppo) un'alta percentuale (32,4 %) di casi di impregnazione saturnina, senza che tuttavia in nessuno dei soggetti esaminati si manifestassero i « tipici » sintomi clinici o ematologici (orletto gengivale, ipertensione arteriosa, colica saturnina, anemia, punteggiati basofili nelle emazie).

Il nostro intervento all'epoca di maggiore inquinamento da Pb è stato rivolto alle persone e all'ambiente.

Le principali modifiche apportate all'ambiente consistettero essenzialmente nell'automatizzazione e meccanizzazione del maggior numero di operazioni, attuando una lavorazione a ciclo chiuso; nel dotare i turbomiscelatori, le tramogge e gli estrusori della resina di cappe di aspirazione; nel modificare il procedimento delle operazioni di preparazione e pesature delle materie prime e stabilizzanti, ponendo le bilance e i contenitori delle sostanze in appositi box di impianti di aspirazione continua in tutte le direzioni.

A distanza i risultati delle indagini ambientali e le rilevazioni dei « tradizionali » parametri di intossicazione da Pb sembrano confermare la validità e l'efficacia del nostro intervento.

## Inquinamento da piombo nel reparto smalteria dei ceramifici: elaborazione dati e proposta di una concentrazione limite di piombo negli smalti

E. RENNA (a), A. TORREGGIANI (A), G. VECCHI (a) e G. BUSANI (b)

(a) Dipartimento di Igiene Ambientale della Provincia di Reggio E.

(b) Consorzio Socio Sanitario di Sassuolo, Modena

In diversi anni sono stati effettuati 1109 prelievi di polvere per la ricerca del Pb all'interno di 60 ceramifici del Comprensorio Sassuolo-Scandiano.

Lo studio degli ambienti di lavoro si è sempre basato sulle indicazioni specifiche emerse nella fase di lavoro preliminare svolto in assemblea con i gruppi omogenei. È stato così documentato che il 30,1 % delle aree di lavoro presentano valori di Pb nell'aria superiori a 0,150 mg/m<sup>3</sup> [1].

Mediante l'elaborazione dei dati ottenuti in 9 ceramiche sono state evidenziate le correlazioni esistenti tra il Pb nell'aria all'altezza delle fonti inquinanti, il Pb contenuto negli smalti utilizzati e la polverosità riscontrata, sempre all'altezza delle fonti inquinanti. In questo modo, oltre a determinare il diverso peso che hanno la % di Pb negli smalti e l'efficienza dell'impianto di aspirazione sull'inquinamento aereo, è possibile stabilire il quantitativo massimo di Pb negli smalti utilizzabile per ottenere valori del tossico nell'aria inferiori al limite.

### RISULTATI

La relazione intercorrente tra % di Pb nello smalto secco e % di Pb nella polvere captata all'altezza dei gocciolatori (Fig. 1) calcolata con i minimi quadrati è:

$$\% \text{ di Pb polvere} = 0,39 (\% \text{ Pb smalto secco}) + 1,3$$

che, esplicitata rispetto al (Pb mg/m<sup>3</sup>) in aria, diviene:

$$\text{Pb aria (mg/m}^3\text{)} = \frac{0,39 (\% \text{ Pb smalto secco}) + 1,3 \text{ polvere (mg/m}^3\text{)}}{100}$$

mentre la relazione intercorrente tra % di Pb smalto secco e % di Pb nella polvere captata all'altezza degli aerografi (Fig. 2) è:

$$\% \text{ di Pb polvere} = 0,45 (\% \text{ Pb smalto secco}) + 0,67$$

la quale esplicitata rispetto a (Pb mg/m<sup>3</sup>) in aria diviene:

$$\text{Pb aria (mg/m}^3\text{)} = \frac{0,45 (\% \text{ Pb smalto secco}) + 0,67 \text{ polvere (mg/m}^3\text{)}}{100}$$

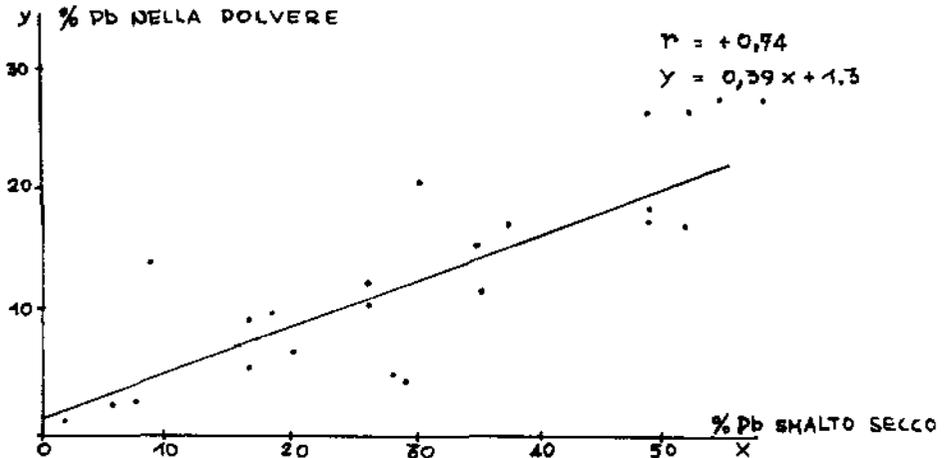


Fig. 1. — % di Pb nella polvere contro % di Pb nello smalto secco, coefficiente di correlazione  $r$  ed espressione della retta (gocciolatori a disco).

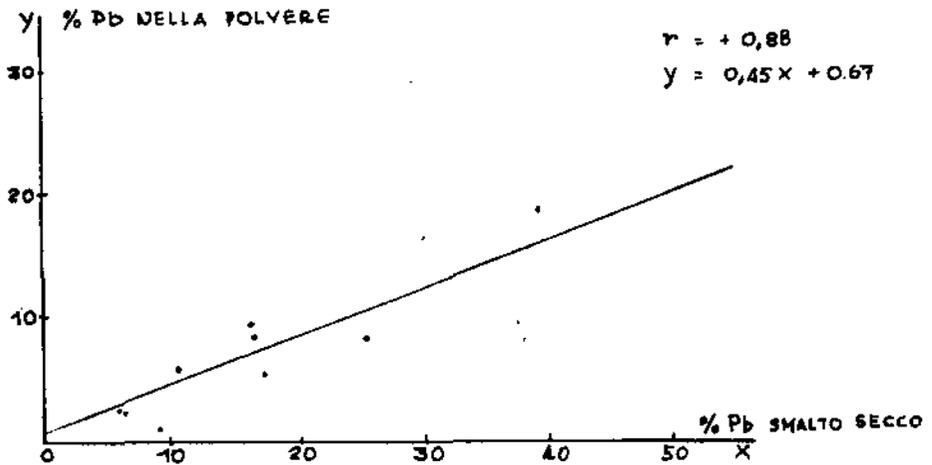


Fig. 2. — % di Pb nella polvere contro % di Pb nello smalto secco, coefficiente di correlazione  $r$  ed espressione della retta (aerografi).

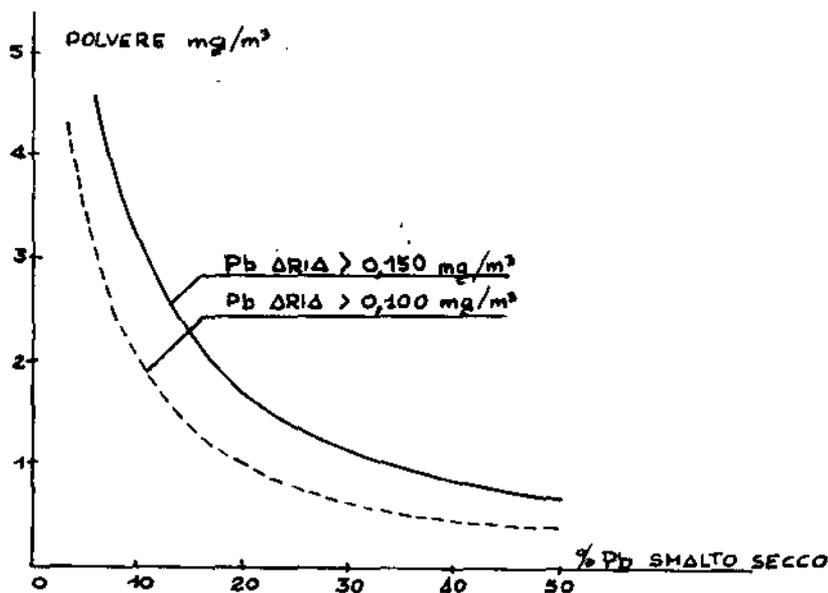


Fig. 3. — Polverosità contro % Pb smalto secco ponendo Pb nell'aria =  $0,150 \text{ mg}/\text{m}^3$  (linea continua) e =  $0,100 \text{ mg}/\text{m}^3$  (linea tratteggiata) per i gocciolatori a disco.

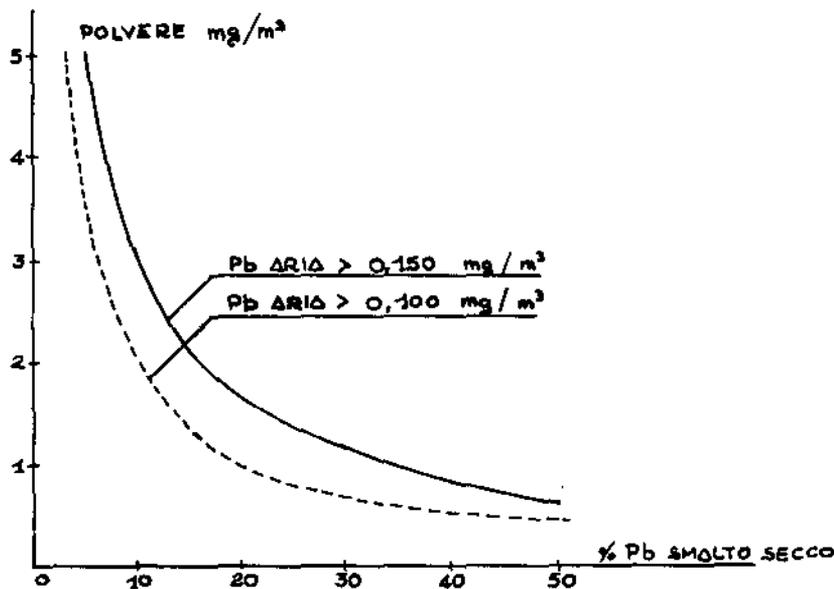


Fig. 4. — Polverosità contro % Pb smalto secco ponendo Pb nell'aria =  $0,150 \text{ mg}/\text{m}^3$  (linea continua) e =  $0,100 \text{ mg}/\text{m}^3$  (linea tratteggiata) per gli aerografi.

Ponendo il valore di Pb nell'aria uguale a quello dell'attuale TLV-TWA (e di quello in fase di proposta  $0,100 \text{ mg/m}^3$ ) [2] si ricava per ogni % di Pb nello smalto secco utilizzabile nei gocciolatori a disco e negli aerografi la massima polverosità possibile all'altezza delle fonti inquinanti senza superare il valore limite di Pb nell'aria. I diagrammi risultanti sono illustrati in Fig. 3 e Fig. 4.

È stato tentato, per le sbavatrici, di correlare la % di Pb nella polvere captata sul filtro con la media della % di Pb negli smalti secchi in produzione sulla linea di smalteria prima della sbavatura. Questo tentativo è fallito ( $r = \pm 0,16$ ) dato l'elevato numero di variabili che influenzano la relazione.

### CONCLUSIONI

All'altezza dei gocciolatori a disco e aerografi è stata riscontrata una polverosità media di  $1,6 \text{ mg/m}^3$  quindi, per ottenere valori di Pb nell'aria  $< 0,150 \text{ mg/m}^3$ , si dovrebbero utilizzare degli smalti con concentrazione di Pb  $<$  al 20 % sul secco. Dai grafici 3 e 4 risulta ancora che la massima probabilità di ottenere valori di Pb nell'aria  $< 0,150 \text{ mg/m}^3$  all'altezza di gocciolatori e aerografi si ha con valori di polverosità inferiori a  $1 \text{ mg/m}^3$ .

Anche all'altezza delle sbavatrici sono stati riscontrati (96 % dei casi) valori di Pb  $< 0,150 \text{ mg/m}^3$  con valori di polverosità inferiori ad  $1 \text{ mg/m}^3$ .

Si può quindi affermare che utilizzando smalti con contenuto di Pb al di sotto del 20 % sul secco su linee provviste di impianto di aspirazione capaci di contenere la polverosità al di sotto di  $1 \text{ mg/m}^3$ , si avrebbe un'alta probabilità di contenere i valori di Pb nell'aria al di sotto del limite attuale all'altezza delle fonti inquinanti e, di conseguenza, in tutto il reparto smalteria. Una reale bonifica degli ambienti di lavoro, per quanto riguarda la contaminazione da Pb e degli altri metalli tossici, può avvenire regolamentando a livello nazionale l'utilizzo qualitativo e quantitativo di tali metalli oltre che intervenendo sugli impianti di depolverizzazione e disinquinamento.

### BIBLIOGRAFIA

1. Intossicazione da Pb e rischio di Saturnismo nell'industria. Dipartimento di Sicurezza Sociale della Regione Emilia Romagna. Studi e documentazioni, 17, 1975.
2. Odone, P. e Alessio, L. 1979. Nuove vedute sui limiti « permissibili » nell'esposizione professionale a Pb inorganico. *Med. Lav.* 70: 3-7.

# Determinazione di selenio, cadmio, zinco, cobalto, rame ed argento mediante spettrofotometria di assorbimento atomico negli aerosoli di alcuni ambienti di lavoro nell'industria elettronica dei TV Color

G. CARELLI, G. CECCHETTI, R. LA BUA, A. BERGAMASCHI e A. IANNACCONE  
*Istituto di Medicina del Lavoro, Facoltà di Medicina e Chirurgia dell'Università Cattolica del S. Cuore, Roma*

Nell'industria degli schermi per televisori a colori debbono essere impiegate alcune sostanze luminescenti (« fosfori ») i cui processi di applicazione e recupero comportano problemi di igiene industriale. La composizione di queste sostanze è illustrata in Tab. 1. Dall'esame della tabella si evidenzia come siano presenti composti contenenti elementi ad elevata tossicità.

TABELLA 1

## Composizione chimica delle sostanze luminescenti

*Fosforo verde:*  $ZnS + CdS + Cu$  (attivante) +  $SiO_2$  (ricoprente)

*Fosforo blu:*  $ZnS + Ag$  (attivante) +  $CoAl_2O_4$  (ricoprente)

*Fosforo rosso:*  $Y_2O_2S + Eu$  (attivante) +  $Cd(S,Se)_x$  (ricoprente)

Nella Tab. 2 sono riportati i sali impiegati e i singoli elementi con riferimento alle relative caratteristiche tossicologiche e con i limiti di concentrazione permessa nell'aria degli ambienti di lavoro.

### Descrizione del ciclo lavorativo

I « fosfori » vengono impiegati per l'attivazione dei cinescopi dei televisori a colori e la loro applicazione comporta alcuni processi tecnologici che possono essere così riassunti:

- preparazione delle sospensioni dei « fosfori »;
- applicazione e fissaggio delle sospensioni agli schermi;
- recupero dei « fosfori ».

Ciascuna delle fasi lavorative suddette avviene in una zona ben definita: in particolare le sospensioni di « fosfori » vengono preparate nella zona denominata « Reparto soluzioni », l'applicazione e il fissaggio delle soluzioni agli schermi avviene nel reparto « Sale schermi », mentre i « fosfori » vengono trattati per il recupero nel reparto « Recupero fosfori ».

TABELLA 2

**Concentrazioni limite  
per gli ambienti di lavoro (ACGIH)**

SOSTANZA	T L V	
	TWA mg/m <sup>3</sup>	STEL mg/m <sup>3</sup>
ZnS . . . . .	—	—
CdS (Cd) . . . . .	0,05	0,2
Cu . . . . .	1	2
Ag . . . . .	(0,01)	(0,03)
Co . . . . .	0,1 (0,05)	(0,1)
Y . . . . .	1	3
Se . . . . .	0,2	—
Eu . . . . .	—	—

N.B. - I numeri tra parentesi sono intenzioni di cambio.

Nei tre reparti, anche se in maniera differenziata, esiste una esposizione degli addetti agli agenti chimici elencati in Tab. 1. Le fasi lavorative comportano un rischio dovuto alla diffusione nell'ambiente degli inquinanti, relativo quindi al turno lavorativo nell'arco delle « otto ore », ed un rischio più elevato connesso ad alcune lavorazioni particolari ma di breve durata. La valutazione del rischio in questi ambienti è stata perciò effettuata tenendo conto di entrambe le situazioni lavorative, con prelievi di centro ambiente ed in corrispondenza delle posizioni più rischiose.

## PARTE SPERIMENTALE

### *Campionamento*

Il campionamento delle sostanze inquinanti è stato eseguito con campionatori statici e con campionatori personali a flusso costante; l'uso di questi ultimi ha permesso la valutazione della esposizione del singolo addetto o del

gruppo omogeneo sia nell'arco delle otto ore lavorative che durante le fasi emissive di punta.

Il materiale particolato è stato raccolto su membrane filtranti del diametro di 20 mm e 47 mm, di porosità media 0,8  $\mu\text{m}$ .

### *Strumentazione*

- Spettrofotometro di assorbimento atomico Perkin-Elmer mod. 403, con fiamma, e fornace di grafite Perkin-Elmer mod. HGA-72, gas di trasporto azoto N50 (SIO), flusso 1,0 l/m.

- Analizzatore di idruri Perkin-Elmer mod. MHS-1, temperatura del tubo di quarzo 1000 °C, programma analitico Hyd II.

- Registratore potenziometrico Itachi mod. 56, 10 mV fondo scala.

- Lampade: a scarica a microonde per Se e Cd, a catodo cavo per Zn, Co, Cu e Ag. Le lunghezze d'onda analitiche e le potenze o le correnti di esercizio sono quelle consigliate dalla casa costruttrice.

### *Dissoluzione dei filtri*

Si introducono in provettoni di quarzo (30 × 100 mm) i filtri dei campionamenti effettuati nelle zone di lavorazione dei « fosfori » verde e bleu. Si aggiunge 1 ml di miscela solfonitrica ( $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 = 2 : 5$ ) in ciascuno dei provettoni che vengono poi messi su blocco riscaldante termoregolato a 210 °C. Ad incipiente carbonizzazione del filtro, si aggiungono aliquote da 0,5 ml di perossido di idrogeno, lo si lascia evaporare, e si ripete il trattamento fino a decolorazione della soluzione. Si lascia concentrare fino ad un volume finale di circa 0,2 ml. Dopo raffreddamento si trasferisce il contenuto dei provettoni in palloncini tarati da 10 ml portando a volume con acqua deionizzata.

La mineralizzazione dei filtri provenienti dal reparto dove veniva lavorato il « fosforo » rosso, è stata effettuata nel seguente modo: nei provettoni di quarzo sono stati addizionati al filtro 1,2 ml di miscela acido perclorico: acido nitrico (= 2 : 5). I provettoni sono stati posti su piastra riscaldante, e portati da temperatura ambiente fino a 210 °C, mantenendoli a tale temperatura fino a che il volume si è ridotto a circa 0,2 ml. Dopo raffreddamento i campioni sono stati acidificati con aliquote da 2 ml di acido cloridrico concentrato, trasferiti in palloncini tarati da 10 ml e portati a volume con acqua deionizzata.

### Analisi

#### Selenio.

Prima dell'analisi del selenio, sono stati controllati gli eventuali effetti di interferenza dovuti agli altri elementi presenti nella matrice. A questo scopo sono state preparate le seguenti quattro soluzioni in provettoni di quarzo:

a) filtro a membrana : 1.2 ml di miscela acido perclorico-acido nitrico : 12,55 mg di « fosforo » rosso.

b) filtro a membrana : 1.2 ml di miscela acido perclorico-acido nitrico.

c) 1.2 ml di miscela acido perclorico-acido nitrico : 20 µg di selenio.

d) 1.2 ml di miscela acido perclorico-acido nitrico.

I provettoni sono stati posti su piastra riscaldante, mineralizzati e portati a volume secondo le modalità descritte. Le soluzioni b) e d) sono rispettivamente i bianchi delle soluzioni a) e c).

Aliquote da 25 µl di ciascuna soluzione e 50 ng di selenio sono state introdotte nel recipiente di reazione; sono stati aggiunti 10 ml di acido cloridrico all'1,5 % e 2,5 ml di soluzione riducente. Il campione a) è stato analizzato anche con il metodo delle aggiunte addizionando 50 ng di selenio. Dal confronto delle altezze dei picchi relativi alla soluzione c) e allo standard acquoso, risulta che il recupero del selenio, in seguito alla mineralizzazione, è del 101 %, e pertanto non si verificano perdite per volatilizzazione. L'analisi effettuata con il metodo delle aggiunte sul campione a) dimostra l'assenza di effetto matrice.

In seguito a queste evidenze sperimentali abbiamo ritenuto sufficiente effettuare le analisi dei campioni per confronto con lo standard acquoso di selenio nell'intervallo 0-200 ng che rappresenta il tratto rettilineo della curva di taratura.

#### Cadmio e zinco.

Le analisi di cadmio e zinco sono state effettuate a fiamma. Il cadmio è stato determinato alla lunghezza d'onda di 228.8 nm, detraendo dal valore di assorbanza quello misurato alla lunghezza d'onda non analitica di 226,5 nm. Ciò permette di risalire al valore di assorbanza corretto per gli assorbimenti non specifici. Le correzioni apportate sono comunque risultate di modesta entità. I valori di concentrazione ottenuti, corretti dei valori del bianco, sono stati calcolati per diretto riferimento alle curve di taratura del cadmio e dello zinco, in quanto gli effetti di interferenza dovuti alla matrice sono risultati irrilevanti.

*Cobalto, rame e argento.*

Le analisi dei tre elementi sono state condotte a fornace di grafite nelle condizioni sperimentali riportate in Tab. 4. Sono state analizzate aliquote di campioni di 5-50  $\mu$ l in riferimento alle soluzioni standard acquose e adottando il metodo delle aggiunte. I risultati ottenuti sono praticamente coincidenti e dimostrano l'assenza dell'effetto matrice.

*Limiti di rivelabilità*

In Tab. 5 sono riportati i limiti di rivelabilità degli elementi analizzati come la concentrazione, nel caso delle analisi a fiamma o come quantità di elemento, nel caso delle analisi senza fiamma, che produce un segnale pari a due volte la deviazione standard del bianco. Vengono inoltre riportati i limiti di rivelabilità relativa per il campionamento di 1 m<sup>3</sup> di aria.

TABELLA 4

**Condizioni di analisi**

	Essiccamento		Incenerimento		Atomizzazione	
	T	t	T	t	T	t
	Cobalto . . . . .	95	30	880	30	2.600
Rame . . . . .	95	30	740	30	2.600	12
Argento . . . . .	95	30	520	40	2.550	6

T = temperatura in °C.  
t = tempo in secondi.

TABELLA 5

**Limiti di rivelabilità**

ELEMENTI	Fiamma (a)	Senza fiamma (a)	Limite relativo in mg/m <sup>3</sup> per il campionamento di 1 m <sup>3</sup> di aria (b)	
			Fiamma	Senza fiamma
Selenio . . . . .	—	5 · 10 <sup>-4</sup> $\mu$ g	—	0,5 · 10 <sup>-3</sup>
Cadmio . . . . .	5 · 10 <sup>-3</sup> $\mu$ g/ml	—	50 · 10 <sup>-3</sup>	—
Zinco . . . . .	5 · 10 <sup>-3</sup> $\mu$ g/ml	—	50 · 10 <sup>-3</sup>	—
Cobalto . . . . .	—	4 · 10 <sup>-4</sup> $\mu$ g	—	10 · 10 <sup>-3</sup>
Rame . . . . .	2 · 10 <sup>-3</sup> $\mu$ g/ml	1 · 10 <sup>-5</sup> $\mu$ g	20 · 10 <sup>-3</sup>	2 · 10 <sup>-3</sup>
Argento . . . . .	2 · 10 <sup>-3</sup> $\mu$ g/ml	3 · 10 <sup>-6</sup> $\mu$ g	20 · 10 <sup>-3</sup>	0,6 · 10 <sup>-3</sup>

(a) I limiti di rivelabilità sono stati calcolati come concentrazione o quantità di elemento che produce un segnale pari a due volte la deviazione standard dei segnali relativi ai bianchi.

(b) Limiti calcolati per un volume finale della soluzione del campione di 10 ml e per iniezioni di 50  $\mu$ l nell'analisi senza fiamma.

Questi limiti sono stati calcolati usando una strumentazione di media efficienza e pertanto possono essere diversi da quelli ottenibili con una apparecchiatura in perfetto stato di manutenzione. D'altra parte i limiti da noi calcolati sono comunque superiori a quelli riportati nel manuale di uso dello spettrofotometro a causa dei valori di bianco dovuti al filtro e ai reattivi impiegati nella sua dissoluzione.

### RISULTATI

I risultati dell'indagine ambientale sono riportati in Tab. 6 in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , come intervallo di concentrazioni, suddivisi per elemento e per reparto.

TABELLA 6

#### Risultati ottenuti espressi in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

ELEMENTO	Reparto					
	Soluzioni	Schermi	Recupero verde	Recupero blu	Recupero rosso	
Se {	da . . . . .	0,10	—	—	—	0,02
	a . . . . .	0,46	—	—	—	2,70
Cd {	da . . . . .	1,70	0,10	12,10	—	0,10
	a . . . . .	80,00	11,20	66,00	—	8,30
Zn {	da . . . . .	8,50	0,20	110,00	15,20	1,40
	a . . . . .	750,00	99,00	620,00	1,040,00	31,00
Co {	da . . . . .	1,40	—	—	0,20	—
	a . . . . .	1,90	—	—	15,30	—
Cu {	da . . . . .	0,10	0,10	0,01	0,10	—
	a . . . . .	3,10	2,90	15,10	0,90	—
Ag {	da . . . . .	0,02	0,10	—	0,01	—
	a . . . . .	0,08	2,20	—	0,90	—

### CONCLUSIONI

L'analisi di selenio, cadmio, zinco, cobalto, rame e argento per spettrofotometria di assorbimento atomico con  $\phi$  senza fiamma, si è dimostrata un valido mezzo di indagine per la valutazione dell'inquinamento ambientale legato alla lavorazione delle sostanze luminescenti usate nell'industria degli schermi dei « TV color ». I valori di concentrazione riscontrati sono risultati, per ciascun elemento, ampiamente al di sotto dei limiti previsti dagli Igienisti Industriali Americani per l'anno 1979. Il controllo ambientale è stato possibile grazie alla sensibilità della metodica impiegata.

**Esposizione a formaldeide:  
valore e significato della progettazione statistica.  
I - Il giudizio di rispetto dello standard**

M. R. RE e E. CROVATO

*Istituto di Medicina Preventiva dei Lavoratori e Psicotecnica dell'Università di Pavia*

**SCOPO DELLA RICERCA**

Le esigenze imposte dai recenti sviluppi teorici e tecnologici dell'igiene industriale non sempre possono essere soddisfatte sul piano applicativo. In pratica, è quasi impossibile il controllo intensivo, in ogni momento, di ogni persona possibilmente esposta. Di solito, quanto più elevata è la precisione e l'accuratezza dei controlli dell'ambiente di lavoro, tanto più limitato è necessariamente il loro numero. Tale realtà contrasta con l'esigenza di frequenti controlli, perché il grado di inquinamento nei posti di lavoro è suscettibile di variazioni da un giorno all'altro e finanche da un istante all'altro, con evidenti conseguenze sulla validità dei rilievi e delle misure. Il problema di garantire su basi scientificamente obiettive la significatività dei risultati è evidentemente importante quando la verifica che precisi standards sono o non sono superati è richiesta al fine di un confronto analitico e/o epidemiologico fra le condizioni dell'ambiente di lavoro e gli effetti biologici, fisici e psichici nell'uomo.

È recente la proposta del NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health, U.S.A.) [1] di applicare all'igiene industriale l'analisi statistica, perché questa, basata su procedimenti rigorosi, permette di prevedere l'andamento di un insieme di fenomeni dalla misura di alcuni di essi e di valutare il grado di affidabilità dei risultati. Il presente studio in particolare riguarda il giudizio di rispetto degli standards ed i limiti di affidabilità di tale giudizio, relativamente ai soli periodi di tempo per cui si esegue una misura.

**METODO E RISULTATI**

Il metodo statistico applicato nell'indagine ambientale svolta dal Centro di Tossicologia Industriale dell'Università di Pavia, allo scopo di definire

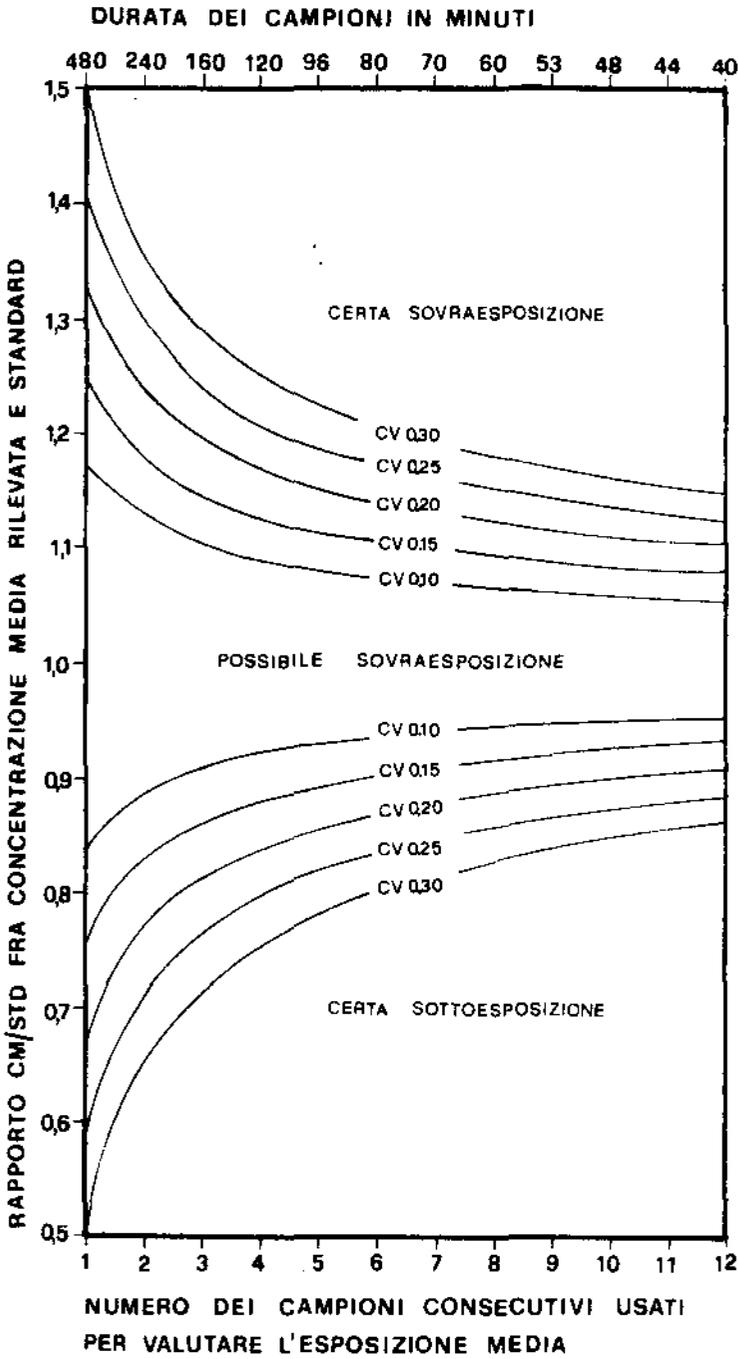


Fig. 1. — Il giudizio di sovraesposizione e sottoesposizione in funzione del numero di campioni e del CV.

TABELLA 1

## Concentrazioni medie giornaliere

GIORNO 1		GIORNO 2		GIORNO 3	
Ore	mg/m <sup>3</sup>	Ore	mg/m <sup>3</sup>	Ore	mg/m <sup>3</sup>
8 — 9,20	0,52	8 — 9,20	1,14	8—9	0,74
9,20—10,40	0,41	9,20—10,40	1,60	9—10	0,52
10,40—12	1,80	10,40—12	2,43	10—11	1,36
13 —14,20	1,54	13 —14,20	2,67	11—12	1,79
14,20—15,40	3,28	14,20—15,40	3,18	13—14	2,07
15,40—17	2,20	15,40—17	2,81	14—15	2,94
				15—16	2,30
				16—17	2,51
CM/STD = 0,54		CM/STD = 0,77		CM/STD = 0,59	
LI (95 %) = 0,54 — 0,06		LI (95 %) = 0,77 — 0,08		LI (95 %) = 0,59 — 0,06	
LS (95 %) = 0,54 + 0,06		LS (95 %) = 0,77 + 0,08		LS (95 %) = 0,59 + 0,06	

## CONCLUSIONI

I procedimenti di valutazione statistica sperimentati sono di facile applicazione. Forse il campionamento richiesto per l'elaborazione statistica può risultare più impegnativo delle comuni procedure non programmate con gli stessi criteri. La progettazione statistica appare di notevole portata pratica quando si richiede un giudizio sul rispetto degli standards, perché permette di formulare il giudizio in base a condizioni rigorosamente definite di prelievo e di analisi (numero e durata dei prelievi e CV per campionamento e analisi). Inoltre permette la scelta « a priori » del tipo di prelievo necessario per arrivare statisticamente alla decisione voluta.

Ad esempio nella presente indagine si è verificato in un caso (giorno 2) che, a parità di CM e CV, un solo campione di 8 ore avrebbe permesso solo un giudizio di « possibile sovraesposizione », mentre un campionamento più adeguato (6 campioni consecutivi per 8 ore totali) ha consentito di decidere con certezza del 95 % per la sottoesposizione.

## BIBLIOGRAFIA

1. LEIDEL, N.A., BUSCH, K.A. & LYNCH, J.R. 1977. *Occupational Exposure Sampling Strategy Manual*. NIOSH Technical Information, HEW Pub. No. (NIOSH) 77-173, Cincinnati.
2. APHA INTERSOCIETY COMMITTEE. 1977. *Methods of Air Sampling and Analysis*. American Public Health Association, Washington.

## Elaborazione meccanografica dei dati di CVM ambientale rilevati mediante gascromatografo automatico

R. DE LORENZO

SIR/CI, Servizio Ecologia, Porto Torres (Sassari)

### PREMESSE

In questi ultimi anni, parallelamente agli studi sempre più numerosi condotti a livello epidemiologico, c'è stata tutta una serie di iniziative (sia legislative che tecniche) a tutela della salute dei lavoratori addetti alla lavorazione (produzione e/o polimerizzazione) del CVM.

Presso l'impianto di polimerizzazione del Complesso Petrochimico SIR/CI di Porto Torres nella primavera del 1974 è stato intrapreso uno studio a carattere sia ambientale che sanitario il cui esito è in corso di pubblicazione [1]. Senza entrare nel merito del lavoro suddetto, viene qui presentato un resoconto delle iniziative e delle realizzazioni scaturite a valle delle prime indagini preliminari a carattere ambientale condotte nelle aree di lavoro in questione negli anni 1974-75.

Tali iniziative comprendono:

- modifiche operative e di processo (lavaggio automatico delle autoclavi con solvente, pressurizzazione degli *strippers* con azoto, variazioni delle procedure di carico dei *chemicals* nelle autoclavi, ecc.);
- controllo automatico delle aree di lavoro mediante monitoraggio in continuo;
- elaborazione dei dati ambientali nello spirito delle più recenti normative internazionali;
- meccanizzazione del Libretto Sanitario e di Rischio.

Per quanto si riferisce al controllo automatico delle aree di lavoro, sulla base delle indicazioni emerse dalle prime indagini preliminari, concordemente con i rappresentanti dei lavoratori in seno al Consiglio di Fabbrica venivano individuate 10 zone critiche dell'impianto PVC polimerizzazione da sottoporre a un controllo più stretto ed accurato.

Tali zone sono state scelte in base ai seguenti principi informativi:

- massimo rischio di esposizione a CVM;
- maggior permanenza (operativa, manutentiva e di controllo) del personale esposto.

I punti di analisi prescelti comprendono i seguenti reparti: recupero monomero (punti 1 e 2); piano autoclavi (punti 3 e 4); piano *strippers* (punti 5, 6 e 7); piano pompe (punti 8 e 9) e zona TK sospensione (punto 10).

In questi dieci punti sono state installate altrettante prese campione per il prelievo sequenziale di campioni di aria ambiente (per mezzo di un sistema di ejettori azionati da elettrovalvole a frequenza prestabilita (\*), successiva analisi gascromatografica (Fractomatic Serie 900 Carlo Erba) e registrazione automatica dei rispettivi cromatogrammi secondo il sistema BAFGRAPH [2-6].

#### ELABORAZIONE STATISTICA DEI DATI GASCROMATOGRAFICI

Con la Direttiva n. 78/610 del 29 giugno 1978 il Consiglio delle Comunità Europee (CEE) nel fornire agli Stati membri indicazioni utili a garantire « la protezione sanitaria dei lavoratori esposti al CVM » ha praticamente sostituito al concetto di Valore Limite di Soglia (TLV) inteso come esposizione media ponderata nelle 8 ore (TWA), quello di Valore Limite Tecnico di Lunga Durata (VLTLD) riferito a un anno [7].

In adeguamento a quanto contenuto nello spirito della Normativa suddetta e con notevole anticipo rispetto ai tempi di realizzazione previsti per ciascun Stato membro (1° gennaio 1981), abbiamo studiato un programma semplificato di elaborazione dei dati gascromatografici che si può riassumere nei seguenti punti essenziali:

- si estraggono da una tabella di numeri casuali 7 giorni per ciascun mese dell'anno;
- si calcola per ciascuna delle 10 zone la concentrazione media delle 24 ore relativa a ciascuno dei 7 giorni scelti a caso;
- si calcola la media mensile dell'insieme come media dei 7 sottoinsiemi per ognuna delle 10 zone controllate.

---

(\*) Ogni 20 min per ciascun punto di analisi, per un totale di 72 determinazioni giornaliere (2.160 analisi mensili).

Per realizzare questo programma abbiamo apportato delle varianti operative all'unità gascromatografica:

- riduzione del fondo scala da 100 a 50 ppm;
- sensibilità analitica deducibile dal tracciato cromatografico = 0,5 ppm;
- livello di allarme (per prelievi sequenziali di 20 min) = 20 ppm.

Nell'elaborazione meccanografica dei valori analitici delle 24 ore, come dati di *input*, si impongono alla variabile selezionata (cioè al punto di analisi considerato) due condizioni:

- scartare i valori superiori al livello d'allarme;
- scartare i valori inferiori alla sensibilità analitica.

In altri termini, nell'ambito del range  $0,5 \leq x \leq 20$ , per ogni variabile compaiono dal tabulato i seguenti *output*:

- valore della media aritmetica;
- scarto quadratico medio;
- valori minimo e massimo;
- istogramma di distribuzione nella classe di intervallo compresa tra i valori min e max.

Lo stesso tipo di condizioni e di esposizione finale dei dati risulta dalla elaborazione mensile dei 7 valori medi giornalieri.

L'andamento mensile del CVM nelle 10 zone controllate può essere visualizzato sotto forma di istogrammi come riportato, a titolo esemplificativo, in Fig. 1. Dal riepilogo risulta anche l'andamento progressivo nel corso dell'anno. Si può osservare come tutte le zone controllate risultano al di sotto sia del limite inferiore di riferimento (5 ppm per un mese) che di lunga durata (3 ppm per un anno).

#### MECCANIZZAZIONE DEL LIBRETTO SANITARIO E DI RISCHIO

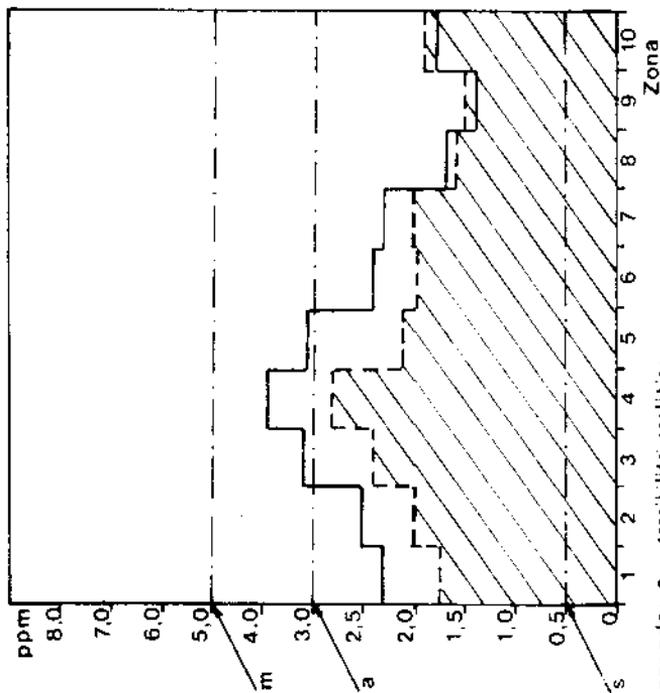
Il controllo di routine degli ambienti di lavoro relativi alla polimerizzazione del CVM è stato effettuato fin dalle prime fasi di avviamento dell'impianto mediante fiale rivelatrici Drager e sensibilità via via crescente nel corso degli ultimi anni [8].

I dati istantanei con fialette, rilevati su 20 punti di analisi con frequenza bimensile, sono stati elaborati semestralmente secondo il criterio di « omogeneità di lavorazione » e riportati come previsto dal CCNL sul Registro Dati Ambientali nonché sul Libretto Individuale di Rischio dopo opportuna ponderazione delle concentrazioni di esposizione in funzione della specifica mansione operativa.

## RIEPILOGO ELABORAZIONE CVM

Mese: APRILE Anno: 1979

ZONA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	ZONA
Giorno: Mese:	MEDIE GIORNALIERE PER ZONA (Arrot 1)										Media Gen
8	2,6	3,5	5,1	6,6	4,8	5,2	3,6	3,3	2,4	2,9	4,0
9	2,8	4,2	6,5	7,0	4,5	4,1	3,3	3,2	2,3	2,7	4,1
14	2,9	1,9	3,0	2,3	2,1	1,3	1,3	1,2	1,3	1,1	1,8
16	2,8	1,9	1,9	3,5	1,6	1,3	1,4	0,7	0,7	0,9	1,7
17	2,1	1,3	2,0	2,8	4,4	1,5	0,8	0,8	0,7	0,8	1,7
29	1,7	2,8	2,3	2,8	2,1	1,6	2,6	1,2	1,5	1,7	2,0
30	1,3	1,7	1,7	2,2	2,5	1,6	2,9	1,2	1,2	2,0	1,9
Media Mens	2,3	2,5	3,2	3,9	3,1	2,4	2,3	1,7	1,4	1,8	2,5
Media Progri	1,8	2,0	2,4	2,8	2,1	1,9	2,0	1,6	1,5	1,9	2,0



Legenda: s sensibilità analitica  
 a VLTLD (riferito a 1 anno)  
 m - limite inferiore di riferimento (1 mese)  
 --- media mensile  
 --- media progressiva

Fig. 1. --- Rappresentazione dei valori medi mensili e progressivi di CVM relativi alla registrazione gas cromatografica in automatico.

In coincidenza con i criteri informativi di cui alla citata Normativa CFE ed alla deliberante Legge di Riforma Sanitaria ci si è trovati di fronte ad una duplice esigenza:

- meccanizzazione del Libretto Sanitario e di Rischio per tutti i cicli produttivi dello stabilimento di Porto Torres;
- utilizzo dei dati gascromatografici elaborati come VLTD per valutare il rischio di esposizione a CVM.

In questa sede non si accenna alla parte sanitaria del Libretto (comprendente curriculum lavorativo, dati personali, anamnesi e visite mediche periodiche, questionario soggettivo, ecc) elaborata secondo modelli similari [9], ma alla sola parte riguardante l'ambiente di lavoro. In questa direzione il nostro obiettivo è stato duplice:

- memorizzare tutti i dati storici rilevati con fialette dal 1972 al 1978;
- utilizzare dal 1979 in poi i dati gascromatografici come indice di rischio (finora tali dati erano stati utilizzati, con diversi criteri di elaborazione, a scopi di conduzione impiantistica nel senso di seguire nel tempo gli andamenti del CVM nelle zone « cronicamente » a medio-alta concentrazione per poi predisporre ulteriori interventi migliorativi).

TABELLA 1

**Suddivisione dell'impianto PVC in 4 gruppi omogenei di lavorazione ed 8 sottogruppi di esposizione**

Codice identif.	Gruppo omogeneo	Sottogruppo di esposizione (h)		Mansione operativa	Punti d'analisi (n.)
		Sala controllo	Resto Gr. Om.		
AB	PVC - Recupero monomero . . . . .	4	4	Operatore Rec. Monom.	3
		2	6	Operatore Pol./ Capo Turno	
AC	PVC - Polimerizzazione {	6	2	Quadrista/Capo Imp.	9
		0	8	Operatore Piani Inferiori	
AD	PVC - Finitura . . . . . {	4	4	Quadrista/Capo Imp.	12
		2	6	Operatore Fin./Capo Turno	
AE	PVC - Laboratori . . . . . {	4	4	Analisti (uomini)	4
		0	8	Analisti (donne)	

Per quanto sopra, in pieno accordo con la Commissione Ambiente del Consiglio di Fabbrica, si è giunti alla definizione di 4 «gruppi omogenei di lavorazione» suddivisi in complessivi 8 «sottogruppi di esposizione» (Tab. 1). Dei 28 punti di analisi risultanti, 10 sono coperti da registrazione gascromatografica, i rimanenti da rilievi istantanei con fialette rivelatrici a frequenza bimensile. Ne consegue che nella fase attuale, in attesa della installazione di un secondo cromatografo, la parte del Libretto riguardante l'ambiente di lavoro comprende sia rilievi continui che discontinui.

#### CONCLUSIONI

Quanto brevemente esposto in questa relazione rappresenta ciò che di più auspicabile si possa verificare nel campo dell'igiene industriale. Una dettagliata documentazione circa le reali esposizioni nel tempo può, infatti, contribuire notevolmente a chiarire i dubbi circa l'insorgere di una malattia professionale. Questo è tanto più vero per quei tossici come il CVM che, riconosciuti spesso con notevole ritardo per le loro proprietà carcinogenetiche, possono comportare tempi di latenza molto lunghi riguardo alle loro specifiche manifestazioni patologiche.

La fase successiva di questo processo di prevenzione e controllo dei rischi connessi alla lavorazione del CVM ci vede impegnati nell'attuazione di un programma di «misurazioni fatte mediante dispositivi di campionatura individuali» come auspicato dall'art. 5, comma 3 della citata direttiva comunitaria.

#### BIBLIOGRAFIA

1. BO, G. Istituti di Igiene dell'Università di Sassari e Perugia. Indagine epidemiologica sull'eventuale presenza di manifestazioni morbose dovute a Cloruro di Vinile Monomero rilevabili in un gruppo di lavoratori esposti al rischio in un complesso industriale della Sardegna settentrionale (in corso di pubblicazione).
2. Carlo Erba Strumentazione - Milano: «Apparecchi Scientifici - Servizio Tecnico: Unità di controllo, serie M4/S».
3. SORDELLI, D., CARCASSONI, B., BERNARDINI, A. & GENOVA, F. 1978. Sistemi di rilevamento del cloruro di vinile in aria negli ambienti di lavoro. *Chim. Ind.* **60**: n. 2.
4. CARCASSONI, B., BASEI, R. & ZILIO-GRANDI, F. 1978. Il gascromatografo automatico nel controllo ambientale nell'Industria Petrochimica» *Inquinamento*, n. 12.
5. MACH, D.A., HOLLOWELL, C.D. & MC LAUGHLIN, R.D. 1974. Techniques for Continuous-Monitoring of Hydrocarbons Instrumentation for Monitoring Air Quality. A.S.T.M. STP 555.
6. THAIN, W. 1974. The determination of Vinyl Chloride-A Plant Manual», pg 57: Standard Method n° SM/5; *Chem. Ind. Assoc. Ltd.*
7. Direttiva del Consiglio 78/610/CEE del 29 giugno 1978 G.U. N. L/197 del 22 luglio 1978.
8. IUPAC. 1974. Analytical Methods for USE in Occupational Hygiene Performance Standards for Detector Tubes. *Pure Appl. Chem.* **40**, n° 3, 39-1.
9. LOI, A.M., PAGGIARO, P., GERACITANO, A., MORREALE, E. & MENNUCCI, M. 1978. Libretto Sanitario e di Rischio Individuale. *Med. Lar.* **69**: n. 2.