

Rischi connessi all'esposizione ad oli minerali negli ambienti di lavoro

V. RIMATORI (a), B. SPERDUTO (a), L. ZOCOLILLO (b), A. IANNACCONE (a)
e A. BRACCIANI (a)

(a) *Istituto di Medicina del Lavoro, Facoltà di Medicina e Chirurgia,
Università Cattolica del Sacro Cuore, Roma*

(b) *Istituto di Chimica Analitica, Università degli Studi, Roma*

INTRODUZIONE

L'esposizione ad aerosol di olio minerale è abbastanza frequente in vari ambienti di lavoro. I valori di concentrazione ponderale riportati in letteratura [1] variano enormemente nelle diverse industrie. Naturalmente per ognuno degli ambienti di lavoro, il problema sia igienico che analitico, di individuare e poi determinare l'olio minerale, può essere diverso sia per la natura e le modalità di utilizzazione dell'olio che per la presenza di altre sostanze.

Inoltre vanno presi in considerazione sia il problema dell'inalazione dello olio, con relativa quantizzazione dell'aerosol e di eventuali vapori in aria, sia quello relativo alla sua manipolazione. In quest'ultimo caso dovremo ricercare nell'olio stesso eventuali sostanze che possono creare problemi igienici nel contatto, anche se nell'aria sono presenti in quantità minime.

PARTE SPERIMENTALE

Il primo approccio al problema della quantizzazione dell'olio nell'aria degli ambienti di lavoro è la sua visualizzazione.

Ciò si ottiene con l'impiego di un campionatore ad impatto a più stadi (Cascade Impactor) e successiva analisi microscopica per contrasto interferenziale trasmesso. Questo permette di avere il campione direttamente sul portaoggetto o sul coprioggetto del microscopio.

Campionamento ed analisi

Occorre naturalmente conoscere la composizione dell'olio o per lo meno disporre di un campione per la preparazione degli standard di riferimento. Infatti gli oli base per la preparazione dei lubrificanti e dei lubrorefrigeranti

variano a seconda della frazione, da leggeri a pesanti e da paraffinici ad aromatici. Inoltre vengono utilizzati additivi a volte in quantità tale da influenzare la determinazione per alcuni tipi di analisi. Alcuni lubrorefrigeranti, definiti anche « oli solubili », ad esempio, non contengono olio minerale e gli « oli emulsionabili » ne contengono dal 10 ÷ 15 % al 70 % circa.

La scelta del metodo di analisi è condizionata dalla presenza di altri inquinanti. Ad esempio nelle sale di tessitura dell'industria tessile non si sono potute utilizzare metodiche basate sull'assorbimento IR a causa delle interferenze presenti [1].

Il campionamento è stato effettuato con filtri in fibra di vetro Gelman microquarz del diametro di 20 mm (superficie filtrante 13 mm) e di 47 mm (superficie filtrante 35 mm) ad un flusso inferiore a 2 l/min che corrisponde ad una velocità rispettivamente di 25 e 10 cm/sec. Al flusso di campionamento della polvere (10 l/min su filtri cellulósici micropori di 0,8 μ m di porosità e 20 mm di diametro) l'olio non viene trattenuto quantitativamente.

La durata del campionamento è in funzione della variazione della concentrazione dell'olio nell'ambiente e della metodica analitica.

L'olio viene estratto dai filtri con un adatto solvente che, nei casi da noi esaminati è n-esano HPLC, in quantità da 2 a 5 ml a seconda delle dimensioni del filtro, del tempo di campionamento, della concentrazione presunta e della tecnica analitica seguita.

La cessione dei filtri si è rivelata molto bassa, ne è stato tenuto comunque conto nelle analisi dei campioni. L'estrazione di quantità standard di olio depositate sui filtri è risultata superiore al 95 % per tutte le concentrazioni esaminate. L'analisi quantitativa dell'olio totale è stata eseguita con tecniche basate sull'assorbimento UV o sulla differenza di indice di rifrazione rispetto al n-esano.

Si sono scelte le lunghezze d'onda di 204 e 235 nm in funzione dello spettro di assorbimento. In Fig. 1 vengono riportati gli spettri di soluzioni contenenti 25, 50 e 100 mcg/ml di olio lubrificante utilizzato in una sala tessitura, eseguiti allo spettrofotometro Perkin-Elmer 576. A 204 — 209 nm si ha un largo massimo con la sensibilità maggiore. Ciò ha portato a scegliere l'esano come estraente contro altri solventi, come ad esempio il triclorotrifluoroetano che assorbendo a lunghezze d'onda maggiori, non permettono l'utilizzazione di tale banda.

Le determinazioni sono state anche eseguite iniettando 10 μ l di soluzione di estrazione in un cromatografo HPLC Perkin-Elmer serie 3 su colonna 5 \times 0,5 cm riempita con sfere di vetro 60-70 mesh o con gel di silice 60, 60-70 mesh. Come fase mobile si è utilizzato n-esano HPLC e come rilevatori, in cascata, uno spettrofotometro LC-55 scanner a 204, 209 e 235 nm a seconda delle interferenze presenti e un rifrattometro differenziale R 401 della Water Associates.

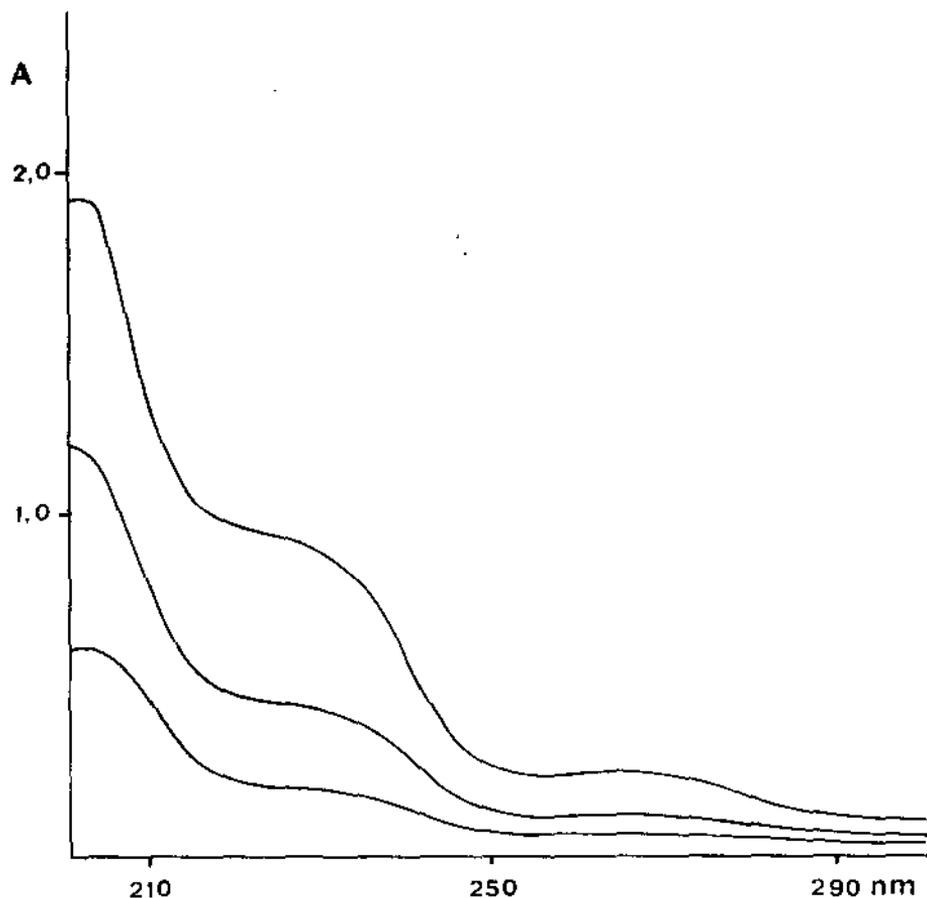


Fig. 1. — Spettri UV da 200 a 300 nm di soluzioni di 25, 50 e 100 mcg/ml di olio lubrificante per telai in esano HPLC contro esano HPLC.

I limiti di rivelabilità sono rispettivamente di 5 ng di olio lubrificante a base paraffinica medio-pesante a 0,02 A a fondo scala a 204 nm e circa 500 ng a 1x per rifrattometria a 25 °C.

Analisi degli idrocarburi policiclici aromatici condensati (IPAC)

La Conferenza degli Igienisti Industriali Americani assegna un limite massimo TLV-TWA di 5 mg/m³ al *mist* di olio minerale totale. Tale esposizione può essere controllata con i metodi precedentemente descritti, ma, dato che l'olio è una miscela complessa di sostanze, abbiamo voluto studiarlo in dettaglio, cominciando dagli idrocarburi policiclici aromatici condensati.

25 ml di olio, addizionati con 25 ml di esano vengono estratti 3 volte per 5 minuti con 15 ml di nitrometano. La frazione nitrometanica viene estratta 3 volte con esano per allontanare la frazione naftenica residua. Una aliquota viene concentrata e cromatografata su strato sottile preparativo di gel di silice $20 \times 20 \text{ cm} \times 2 \text{ mm}$. La banda dei policiclici, avente un *R_F* compreso tra 0,6 e 0,7 viene estratta, frantumata, portata in una colonnina con setto poroso ed eluita con circa 10 ml di benzene e acetonitrile. La soluzione viene concentrata a piccolo volume, ripresa con acetonitrile e metanolo ed iniettata al cromatografo HPLC.

In tale processo di arricchimento l'olio viene concentrato, nella frazione di idrocarburi policiclici aromatici condensati, circa 10 volte; la perdita non supera il 10 %.

Le condizioni analitiche sono le seguenti:

Colonna ODS-HC SIL-X-1	0,26 x 25 cm della Perkin-Elmer	
Programma di flusso	Acetonitrile / H ₂ O 90 %	
10'	0,2	ml/min
5'	0,2-0,5	ml/min
10'	0,5-1	ml/min
20'	1	ml/min

In Tab. 1 vengono riportati i tempi di ritenzione, il limite di rivelabilità in fluorescenza ed all'UV in pg ed il rapporto tra questi. L'organizzazione Mondiale della Sanità raccomanda la ricerca nelle acque dei sei idrocarburi segnati con asterisco.

La frazione di IPAC estratta dagli oli è abbastanza complessa e per una migliore risoluzione più si adatta una eluizione mediante gradiente di polarità. Ciò non si è potuto effettuare per concomitanti inconvenienti tecnici. È stato comunque lo stesso possibile identificare e dosare alcuni tra i più importanti policiclici.

Nella prima colonna della Tab. 2 viene riportata, come esempio, la concentrazione degli IPAC analizzati nell'olio lubrificante dell'industria tessile. Le altre due colonne si riferiscono alla concentrazione di IPAC nell'aria al TLV-TWA e alla concentrazione riscontrata nel mese di dicembre 1972 nell'aria di Roma [2]. Come si nota, se riferiamo le quantità riscontrate al limite massimo di 5 mg/m³ le concentrazioni trovate sono o dello stesso ordine di grandezza o, come nel caso dei benzofluoranteni, circa 10 volte inferiori a quelle riscontrate nell'atmosfera urbana di Roma.

TABELLA 1

Tempo di ritenzione, limite di rivelabilità in fluorescenza ed UV e loro rapporto, degli idrocarburi policiclici aromatici condensati, ricercati negli oli minerali

	Tempo di ritenzione in minuti	Limite di rivelabilità in pg		Rapporto tra i limiti fluores./UV
		Fluorescenza eccitazione: 300 nm emissione: totale	UV 254 nm	
Fenantrene	10,2	330	200	0,67
Fluorantene (*)	11,8	25	600	24,00
Pirene	12,6	20	700	35,00
1,2 Benzoantracene	14,7	40	1.100	27,50
4 Metilpirene	15,2	60	800	13,30
Benzo (e) pirene	17,4	40	900	22,50
Benzo (b) fluorantene (*)	18,0	15	400	26,70
Benzo (k) fluorantene (*)	19,7	5	900	180,00
1, 2-7, 8 Dibenzo antracene	20,5	20	900	45,00
Benzo (a) pirene (*)	21,2	25	700	28,00
Benzo (g, h, i) perilene (*)	25,2	120	3.500	29,00
Indeno (1, 2, 3-c, d) pirene (*)	27,5	50	1.500	30,00

L'OMS raccomanda la ricerca nelle acque dei sei idrocarburi segnati con asterisco.

TABELLA 2

Concentrazione di idrocarburi policiclici aromatici condensati dosati nell'olio lubrificante utilizzato in telai ad alto numero di battute, concentrazione corrispondente in aria al TLV e concentrazione nell'atmosfera urbana di Roma nel 1972

	Concentrazione nell'olio in µg/ml	Concentrazione in aria in corrispondenza di 5 µg/m ³ di olio in µg/1000 m ³	Concentrazione nell'aria di Roma nel 1972 in µg/1000 m ³
Fluorantene	0,46	2,30	0,98
Pirene	0,44	2,20	1,70
Benzo (e) pirene	0,30	1,50	8,10
Benzo (b) fluorantene	0,28	1,40	36,20
Benzo (k) fluorantene	0,56	2,80	—
1, 2-7, 8 Dibenzoantracene	0,30	1,50	—
Benzo (a) pirene	0,03	0,15	5,60
Benzo (g, h, i) perilene	0,38	1,90	8,80
Indeno (1, 2, 3-c, d) pirene	0,12	0,60	—

BIBLIOGRAFIA

1. RIMATORI, V., SPERDUTO, B., COTTA RAMUSINO, F. & CECCHETTI, G. 1973. Metodiche di campionamento e di analisi dell'aerosol di olio particolato nelle sale tessitura della industria laniera. *Ann. Ist. Super. Sanità*. **9**: 544-551.
2. LIBERTI, A. & ZOCOLILLO, L. 1973. Improved evaluation of polycyclic hydrocarbons in atmospheric dust by gas chromatography with glass beads columns. *Proceedings of a Technical Conference of the Observation and Measurement of Atmospheric Pollution (W.M.O.)*. Helsinki, Observation and Measurement of Atmospheric Pollution Special Environmental Report n. 3, pp. 79-88.

Assorbimento percutaneo di trielina con livelli di guardia degli indici biologici

E. CRÓVATO e M. R. RE

Istituto di Medicina Preventiva dei Lavoratori e Psicotecnica, Università di Pavia

INTRODUZIONE

Scopo della comunicazione è di evidenziare la presenza di fonti anomale di assorbimento di tricloroetilene, in lavoratori di una azienda metalmeccanica con rischio di inalazione trascurabile durante le fasi del ciclo lavorativo. Certi del presupposto che la valutazione in termini quantitativi del rischio reale è tanto più valida quanto più l'analisi ambientale è affiancata dal controllo degli indici biologici di esposizione al rischio, sin dal primo giorno abbiamo condotto l'indagine ambientale in parallelo con la indagine biologica. Allo scopo sono stati eseguiti, presso una azienda metalmeccanica, ai posti di lavoro di decapaggio a freddo in trielina di materiale di piccole dimensioni, i seguenti accertamenti: analisi del tricloroetilene (TRI) nell'aria ambiente; dosaggio dell'acido tricloroacetico (TCA) e del tricloroetano (TCE) nelle urine, e del TRI nell'aria espirata, dei lavoratori esposti a rischio. I risultati, oggetto della presente comunicazione, hanno verificato la validità della metodologia adottata.

METODI

Prelievo ed analisi del tricloroetilene nell'aria ambiente.

I vapori di trielina sono stati raccolti su *impingers*, su dimetilformamide come liquido di adsorbimento, disposti in sequenziale. Sono stati eseguiti 7 campionamenti consecutivi durante il turno di lavoro, della durata di 1 ora ciascuno, per tre turni non consecutivi. Il TRI è stato dosato mediante gascromatografia, nelle seguenti condizioni: rivelatore ECD; colonna Carbowax 20 M, 2 m; temperatura colonna 140 °C.

Prelievo ed analisi del TCA e TCE nelle urine.

L'analisi del TCA e del TCE nelle urine dei lavoratori esposti, è stato eseguito con il metodo di Ogata [1] che ne permette il dosaggio simultaneo previa idrolisi enzimatica con β -glucuronidasi dell'acido urocloralfico. L'ana-

lisi è stata effettuata su campioni estemporanei di urina, raccolti all'inizio e alla fine del turno di lavoro, il 1° e il 5° giorno della settimana per 4 settimane consecutive. Inoltre sono stati indicati i valori di concentrazione dei triclorocomposti totali, TTC, corrispondenti alla escrezione combinata di TCA + TCE. Il valore di concentrazione in mg/l del campione estemporaneo è stato corretto al peso specifico standard dell'urina di 1024.

Prelievo ed analisi del tricloroetilene nell'aria alveolare.

In coincidenza con la raccolta dei campioni di urina, è stato eseguito il prelievo dei campioni di aria espirata. L'aria alveolare è stata raccolta in « pipette di vetro » della capacità di 50 ml, ampiamente descritte da Stewart [2] e da Pasquini [3], chiuse alle estremità da due tappi a vite. La raccolta è stata eseguita come descritto dagli AA. sopra segnalati. Il TRI è stato analizzato mediante gas-cromatografia nelle stesse condizioni precedentemente descritte.

RISULTATI E CONCLUSIONI

Indagine ambientale.

I risultati della indagine ambientale sono riportati nella Tab. 1. Per ciascuno dei valori medi di concentrazione è stato calcolato il limite superiore di affidabilità [4] che è sempre risultato inferiore a 0,5: si è concluso con una probabilità statistica del 95 % che la concentrazione media di trielina nell'aria, rimaneva al di sotto del livello d'azione. Essendo il rischio di inalazione poco variabile da un giorno all'altro, questi valori di inquinamento sono stati ritenuti validi per tutta la durata della indagine biologica.

Controlli biologici.

I risultati dei controlli biologici sono raccolti nella Tab. 2. Nella tavola i risultati sono stati raccolti in due lotti, comprensivi il 1° dei controlli ese-

TABELLA 1

**Concentrazione di tricloroetilene
nell'aria ambiente. Valori medi per circa 8 ore**

GIORNO/MESE	Concentrazione media
Venerdì 19 maggio	24 PPM
Lunedì 22 maggio	18 PPM
Lunedì 29 maggio	22 PPM

TABELLA 2

**Escrezione dei metaboliti nelle urine ed eliminazione del tricloroetilene nell'aria alveolare
dei lavoratori esposti a rischio**

GIORNO:MESE	Inizio o fine turno	N. lavoratori	Metaboliti urinari $\text{MG}/1$ (a)			TTC M \pm SD	Tricloro- etilene PPM M \pm SD
			TCA M \pm SD	TCE M \pm SD	TTC M \pm SD		
Venerdì 19 maggio	Inizio turno	11	217,3 \pm 122,9	145,3 \pm 100,3	362,7 \pm 207,5	2 \pm 0,5	
	Fine turno	11	176,4 \pm 96,5	220,8 \pm 181,8	397,2 \pm 263,3	(b) 15 \pm 3,2	
Lunedì 22 maggio	Inizio turno	11	124,4 \pm 85,9	64,7 \pm 40	189,19 \pm 123,3	Inf. a 1 PPM	
<i>Identificazione della occasione di rischio</i>							
Lunedì 29 maggio	Inizio turno	11	11,4 \pm 7,1	6,7 \pm 4,8	18,5 \pm 11,1	Inf. a 1 PPM	
	Fine turno	11	12,3 \pm 6,4	13,8 \pm 6,7	26,4 \pm 13,5	1,7 \pm 0,5	
Giovedì 1 giugno	Inizio turno	8	11,2 \pm 5,4	6 \pm 2,7	17,2 \pm 8,2	Inf. a 1 PPM	
	Fine turno	8	6,9 \pm 4,8	7,4 \pm 4,3	14,3 \pm 8,7	Inf. a 1 PPM	
Lunedì 5 giugno	Inizio turno	9	2,1 \pm 1,8	1 \pm 0,9	3,1 \pm 2,7	Inf. a 1 PPM	
Venerdì 9 giugno	Inizio turno	9	5,5 \pm 4,9	3,7 \pm 3,9	9,3 \pm 8,7	Inf. a 1 PPM	
	Fine turno	9	5,6 \pm 6,9	7,2 \pm 0,9	12,7 \pm 16,8	Inf. a 1 PPM	
Lunedì 12 giugno	Inizio turno	11	2,8 \pm 1,8	1,8 \pm 1,3	4,6 \pm 3,1	Inf. a 1 PPM	
Venerdì 16 giugno	Fine turno	11	3,8 \pm 0,5	6,3 \pm 0,9	10,1 \pm 0,5	Inf. a 1 PPM	

(a) Il valore in mg/l è stato corretto contro il peso specifico standard 1021.

(b) Il prelievo alla fine turno è stato eseguito circa 15 min dopo l'abbandonamento del posto di lavoro.

gniti il 19 e 22 maggio, ed il 2° dei controlli eseguiti nei giorni successivi alla identificazione della occasione di rischio. È subito apparso evidente che nei giorni 19 e 22 maggio la eliminazione dei metaboliti nelle urine e dei vapori di TRI nell'aria espirata presentava caratteristiche analitiche tipiche della impregnazione da tricloroetilene. Disponendo, dalla letteratura, delle curve sperimentali di Stewart relative alla escrezione dei metaboliti [5] e relative alla eliminazione del TRI nell'aria espirata [2], e del modello matematico di Guberan [6], è stato possibile osservare che nei primi 2 giorni della indagine, i valori dei controlli biologici differivano dai valori attesi sulla base del solo rischio di inalazione dei vapori, ma coincidevano piuttosto con una esposizione media compresa fra i 150 e i 200 ppm per 7 ore e 30.

Gli accertamenti inoltre hanno proposto le seguenti osservazioni: i due metaboliti TCA e TCE differiscono nella velocità di escrezione, come già ben noto dalla letteratura; il carico giornaliero e settimanale di trielina, aumenta sia nella 1^a che nella 2^a fase della indagine; l'andamento del carico è ben rappresentato dalla escrezione combinata di TCA + TCE.

Identificazione della occasione di rischio.

L'osservazione sperimentale ci ha indotti a formulare l'ipotesi che esistesse una via di assorbimento diversa da quella polmonare.

È stato evidenziato infatti che in numerose occasioni il lavoratore immergeva i pezzi da pulire in trielina con le mani, senza alcuna protezione, e che durante, ma soprattutto alla fine del turno utilizzava abbondantemente la trielina come detergente per uso personale, favorendone pertanto l'assorbimento percutaneo. A verifica della ipotesi si è proceduto subito ad eliminare tale occasione di rischio. I risultati infatti evidenziano, a partire dai giorni successivi al 22 maggio, un deciso abbassamento degli indici biologici a valori vicino a quelli attesi sulla base della sola contaminazione per via aerea.

BIBLIOGRAFIA

1. OGATA, M. & TAKATSUKA, Y. 1970. A simple method for the quantitative analysis of urinary trichloroethanol and trichloroacetic acid as an index of trichloroethylene exposure. *Brit. J. Industr. Med.* **27**: 378-381.
2. STEWART, R.D., HAKE, C.L. & PETERSON, J. 1974. Use of breath analysis to monitor trichloroethylene exposure. *Arch. Environ. Health.* **29**: 6-13.
3. PASQUINI, D.A. 1978. Evaluation of glass sampling tubes for industrial breath analysis. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **39**: 55-62.
4. RE, M.R. & CROVATO, F. 1979. Esposizione a formaldeide, valore e significato della progettazione statistica nel controllo dei T.L.V. In questo volume, pp. 511-514.
5. STEWART, R.D. *et. al.* 1970. Experimental human exposure to trichloroethylene. *Arch. Environ. Health.* **20**: 64-71.
6. GUBERAN, E. 1977. Proposed biological threshold limit values for industrial exposure to trichloroethylene vapor. *Scand. J. Work Environ. Health.* **3**: 80-90.

Inquinamento ambientale da solventi nei calzaturifici

F. BRUGNONE, L. PERBELLINI, E. GAFFURI e G. COSTA

Istituto di Medicina del Lavoro dell'Università di Padova, Sede di Verona

L'inquinamento ambientale da solventi è stato studiato in 4 differenti calzaturifici in riferimento ai posti di incollaggio e a quelli in cui si svolgevano « operazioni varie » senza uso di colle. Campioni istantanei di aria ambientale sono stati prelevati in tubi di vetro ed analizzati al gas-cromatografo. I prelievi di aria sono stati ripetuti una o più volte nei singoli posti di lavoro, in tempi diversi scelti casualmente. Le caratteristiche dei calzaturifici ed il periodo di esecuzione delle indagini sono riportati in Tab. 1. L'indagine nel calzaturificio C è stata ripetuta 3 volte: prima, durante e dopo l'installazione di un impianto di ventilazione.

TABELLA 1

Caratteristiche dei calzaturifici

	Dimensioni	Ventilazione	Indagine
A	100 × 20 × 7	Centralizzata completa	Dicembre
B	120 × 30 × 7	Centralizzata completa	Dicembre
C	40 × 25 × 7	No-Incompleta-Completa	Dicembre Febbraio Marzo
D	60 × 20 × 4	Centralizzata incompleta	Gennaio

RISULTATI

L'inquinamento ambientale era rappresentato dai seguenti solventi: 2-metilpentano, 3-metilpentano, n-esano, metilciclopentano, cicloesano, acetone, metiletilchetone, 2-3-dimetilbutano, diclorometano e tricloroetilene. Gli ultimi 3 solventi non furono determinati perché presenti saltuariamente ed a bassa concentrazione. La concentrazione percentuale media dei solventi determinati è riportata nella Tab. 2.

TABELLA 2

Concentrazione percentuale dei solventi

	Esano e isomeri %	Cicloesano e isomeri %	Acetone e metililchetone %
A	21	45	34
B	30	26	44
D	37	21	42
C ₁	45	40	15
C ₂	47	32	21
C ₃	43	33	24

I campioni di aria ambientale prelevati nei posti di incollaggio sono stati divisi in due gruppi:

1) incollaggio di suole e sottopiedi in cui si faceva ampio uso di colle;

2) incollaggio di particolari in cui si faceva un limitato uso di colle. Le più alte concentrazioni di solventi sono state riscontrate nei calzaturifici con impianto di ventilazione assente o incompleto (aspirazione del banco di incollaggio ma non della manovia adiacente) e nei posti di incollaggio in genere (Tab. 3-6). La concentrazione totale dei solventi alle « operazioni varie » è risultata direttamente correlata alla concentrazione dei posti di incollaggio di suole e sottopiedi ($y = 0,141 x \pm 231$; $r = 0,942$; $p < 0,01$).

TABELLA 3

Incollaggio suole e sottopiedi

	Solventi totali mg/m ³	Esano e isomeri %	Cicloesano e isomeri %	Acetone e Mek %	TLV miscela %	TLV miscela mg/m ³	
Aspirazione A	712	17	38	45	89,9	792	
Completa	B	298	28	22	50	44,6	668
	C ₃	576	42	35	23	105,5	547
Aspirazione C ₁	5.209	46	39	15	959,5	542	
Assente O C ₂	1.359	43	36	21	248,5	547	
Incompleta D	1.358	37	18	45	199,7	680	

TABELLA 4

Incollaggio particolari

		Solventi totali mg/m ³	Esano e isomeri %	Cicloesano e isomeri %	Acetone e Mek %	TLV miscela %	TLV miscela mg/m ³
Aspirazione	A	686	34	44	22	117,4	584
Completa	B	650	31	33	36	97,1	669
	C ₃	594	45	32	23	119,4	497
Aspirazione	C ₁	1.794	46	40	14	329,7	544
Assente	C ₂	1.223	51	32	17	240,0	509

TABELLA 5

Operazioni varie

		Solventi totali mg/m ³	Esano e isomeri %	Cicloesano e isomeri %	Acetone e Mek %	TLV miscela %	TLV miscela mg/m ³
Aspirazione	A	430	17	47	36	56,7	758
Completa	B	152	33	30	37	25,3	601
	C ₈	260	43	30	27	47,2	551
Aspirazione	C ₁	937	45	41	14	171,2	547
Assente O	C ₂	541	44	32	24	98,4	550
Incompleta	D	404	38	26	38	71,1	568

TABELLA 6

Concentrazione totale dei solventi

		Incollaggio suole e sottopiedi mg/m ³	Incollaggio particolari mg/m ³	Operazioni varie lunga manovra mg/m ³
Aspirazione	A	712 ± 182	686 ± 516	430 ± 234
Completa	B	298 ± 185	650 ± 501	152 ± 51
	C ₃	376 ± 182	594 ± 295	260 ± 65
Aspirazione	C ₁	5.209 ± 1.146	1.794 ± 541	937 ± 343
Assente O	C ₂	1.359 ± 496	1.223 ± 496	541 ± 89
Incompleta	D	1.358 ± 859	—	404 ± 51

L'inquinamento ambientale, in termini di TLV miscela, è risultato sempre superiore al valore limite accettabile (pari a 1) nei posti di incollaggio dei calzaturifici con aspirazione assente o incompleta. L'inquinamento massimo, pari a 9,595 volte il limite accettabile, è stato riscontrato all'incollaggio di soles e sottopiedi nel calzaturificio C₁ (Tab. 3). Nello stesso calzaturificio un inquinamento superiore al limite è stato riscontrato anche alle « operazioni varie » (171,2 %).

Concludendo, i nostri dati dimostrano che il rischio connesso all'inhalazione di solventi nei calzaturifici coinvolge oltre che gli addetti alle operazioni di incollaggio tutti gli altri operai. Il rischio inoltre risulta superiore al limite accettabile in tutti i calzaturifici con impianti di ventilazione assenti od incompleti.

Indagine conoscitiva di igiene industriale in due reparti di lavorazione tipici delle officine di grande riparazione delle Ferrovie dello Stato

A. SERIO, A. DE BARTOLOMEO, G. GAETANO e G. NOTARANGELO

Servizio Sanitario delle Ferrovie dello Stato

INTRODUZIONE

Le F.S. posseggono un proprio Servizio Sanitario organizzato in una Sede Centrale a Roma, presso il Ministero dei Trasporti e in Uffici Sanitari periferici dislocati in ciascun compartimento ferroviario. L'organizzazione sanitaria aziendale provvede, tra l'altro, al rilevamento delle condizioni igieniche degli ambienti di lavoro per l'individuazione di fattori di rischio derivanti dalle attività lavorative espletate. Per le ricerche di igiene industriale, presso la Sede Centrale del Servizio Sanitario, è operante una speciale sezione attrezzata con laboratori fissi e mobili in grado di effettuare analisi e rilevamenti durante la normale attività del personale, sia in impianti fissi sia direttamente sui rotabili.

PRESENTAZIONE E SCOPO DELL'INDAGINE

In questa nota vengono presentati due momenti di una indagine igienico-ambientale effettuata dal laboratorio di Igiene Industriale del Servizio Sanitario in una Officina Grandi Riparazioni per carrozze. I due momenti dell'indagine igienico-ambientale riguardano i reparti verniciatura casse e metallurgici, reparti tipici delle Officine Grandi Riparazioni F.S. Nel caso della verniciatura casse scopo dell'indagine era quantizzare l'entità dell'esposizione a solventi sia diretta, per l'operaio verniciatore, sia come esposizione ambientale, considerando che nello stesso locale avvengono le fasi di verni-

ciatura ed essiccazione e che entrambe si ritrovano contemporaneamente come normale condizione dell'ambiente di lavoro. Nel reparto metallurgici, scegliendo come parametro la polvere, si è cercato di cogliere il grado di esposizione degli operatori anche in questo caso come esposizione diretta e indiretta, quest'ultima attraverso la determinazione delle condizioni ambientali. Quanto sopra è stato quindi confrontato con i dati emersi dal monitoraggio biologico che, mirato a specifici rischi lavorativi, è stato condotto parallelamente sul personale dell'officina che vi ha volontariamente aderito nella quasi totalità.

MISURAZIONI - METODICHE DI PRELIEVO - ANALISI

Nel reparto verniciatura si è provveduto a dotare alcuni operatori di campionatura individuali del tipo SKC-U.S.A. funzionanti a batteria con un flusso aspirante costante di 0,800 litri al minuto di aria per l'assorbimento su fiale di carbone attivo del solvente derivante dalla vernice utilizzata. Di analogo sistema di campionamento è stato dotato l'addetto incaricato di seguire i lavori, per valutare l'esposizione di chi, pur non essendo direttamente implicato nel maneggio dei prodotti vernicianti, staziona per l'intero turno di lavoro nello stesso ambiente degli operai verniciatori. In entrambi i casi il supporto con le fiale di carbone è stato sistemato all'altezza della clavicola sinistra degli operatori.

Lo sviluppo dell'indagine ha comportato quindi in laboratorio l'eluizione con solfuro di carbonio del carbone per l'analisi gascromatografica. Preventivamente, si è comunque effettuato per una maggior completezza dell'indagine una ricerca gascromatografica sui prodotti di partenza utilizzati nella formazione delle vernici, di prodotti clorurati, di alcool metilico ecc. I risultati delle misurazioni ambientali sono raggruppati nella Tab. 1. Per quanto riguarda il reparto metallurgici, come detto, si è provveduto alla captazione della polvere per filtrazione dell'aria su membrane micropori sistemate su idoneo supporto. Durante i prelievi il flusso dell'aria attraverso la membrana è stato mantenuto a circa 10 litri al minuto, realizzando così una velocità di impatto dell'aria sulla membrana di circa 1,2 m/sec. Il metodo di indagine è stato quello di operare campionamenti personali ed ambientali contemporanei sistemando nel primo caso il portafiltro sull'operatore e per quello ambientale su postazione fissa a circa due metri dall'operatore e ad 1 m e 60 di altezza da terra. I filtri sono stati successivamente analizzati in laboratorio per spettrofotometria di A.A. e su ogni campione determinati, per pesata su bilancia di precisione, il quantitativo di polvere in mg/m^3 d'aria ed alcuni elementi che sono riportati nella Tab. 2.

Reparto verniciatura

N.	P R E L I E V O	Condizioni ambientali	Durata prelievo in min	Solventi in acqua regia $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Benzolo	O.M.P. sfido	Toluolo
1	Verniciatura esterna veicoli (grigio ardesia catalogo 006/172) 1 (operatore)	Impianto termoventilazione in funzione per tutto il reparto	120	252	ass.	ass.	ass.
2	Verniciatura esterna veicoli (grigio ardesia catalogo 006/172) 2 (operatore)	»	150	217	ass.	ass.	ass.
3	Smaltatura interna veicoli (grigio perla catalogo 006/127) (operatore)	»	150	508	ass.	ass.	ass.
4	Ambientale (Capo tecnico reparto)	»	120	21	ass.	ass.	ass.
5	Ambientale (interno veicolo)	»	150	4	ass.	ass.	ass.
6	Verniciatura imperiale (ricasco) cat. 006/520 (operatore)	»	120	305	ass.	ass.	ass.
7	Sala calda-mesticheria	»	120	166	ass.	ass.	ass.
8	Ambientale	»	120	179	ass.	ass.	ass.

TABELLA 2

Reparto metallurgici (pannellisti)

N.	LAVORAZIONE	Durata prelievo in min	Polv. mg/m ³	Ni mg/m ³	Sb mg/m ³	Pb mg/m ³	Sn mg/m ³	Cu mg/m ³	Al mg/m ³	Cr mg/m ³
1	Taglio sotto cassa carrozza tradizionale con cassa O ₂ /C ₂ M ₃ (operatore)	60'	12.9	ass.	0,0012	0,0017	0,0022	0,0013	0,0028	0,00094
2	Ambientale	60'	5,1	0,0008	0,0012	0,0021	0,0036	ass.	ass.	0,00032
3	Saldatura elettrica sui pannelli carrozza tradizionale (operatore)	60'	6.5	0,0008	0,0018	0,0013	0,0021	ass.	0,0022	0,00035
4	Ambientale	60'	2.1	0,0019	0,0011	0,0021	0,0025	ass.	ass.	ass.
5	Pannellisti al banco risanamento cassoni pacco resistenze carrozza X (operatori)	60'	9.4	0,0012	0,0012	0,0017	ass.	0,0018	0,0026	0,00051
6	Ambientale	60'	5,7	ass.	0,0013	0,0020	0,0024	0,0010	0,0017	0,00027
7	Aggiustatori - Falegnami - Ambientale	60'	1.5	0,02	0,0016	0,0076	0,0032	0,0016	0,0027	0,00059
8	Smontaggio cicli ritirare (operatore)	30'	42.3	0,0032	0,0020	0,0035	0,0050	0,0059	ass.	ass.

CONSIDERAZIONE E DISCUSSIONE DEI RISULTATI

*Indagine ambientale**Reparto verniciatura.*

Riguardo alla verniciatura casse, ubicata in apposito capannone di circa 3.200 m² chiamata anche sala calda per la temperatura mantenuta a circa 20 °C, per una corretta interpretazione dei dati è da premettere quanto segue: 1) la verniciatura è effettuata a pennello; 2) i prodotti utilizzati sono pitture alchidiche modificate con oli vegetali essiccati all'aria il cui solvente-diluyente è per lo più acqua ragia minerale.

Sono state prese in considerazione le due condizioni che ricorrono nell'attività lavorativa e cioè la verniciatura esterna ed interna dei rotabili. Dall'esame dei dati si possono ipotizzare i seguenti quattro diversi livelli di esposizione in accordo con le caratteristiche operative desumibili dalla Tab. 1; un basso livello di esposizione, praticamente di nessun rilievo, 21 mg/m³, per chi è addetto a sole mansioni di controllo e verifica, in assenza di un diretto impegno nell'applicazione del materiale verniciante e che può ritenersi espressivo della situazione ambientale. Un livello di esposizione più alto per chi è addetto alla verniciatura esterna della carrozza (234 mg/m³ di media) nella condizione quindi di applicare il materiale di coloritura in ambiente aperto e su superficie verticale. Un livello più alto (305 mg/m³) rispetto al secondo, ma nettamente inferiore al terzo, per l'addetto alla verniciatura dell'imperiale, cioè il tetto della carrozza, che opera in posizione più disagiata e su una superficie da dipingere, obliqua. Un livello decisamente più alto, rispetto ai precedenti (508 mg/m³) per l'operatore all'interno della carrozza nella sola zona di applicazione.

Tenendo presente quanto su esposto si possono fare le seguenti considerazioni: 1) in nessun caso, in rapporto ai tempi di lavoro e quindi di esposizione diretta dell'operatore, viene superato il valore limite ponderato di esposizione per il solvente acqua ragia fissato intorno a 500 mg/m³ considerando una composizione media di acqua ragia ed applicando l'apposita formula suggerita dall'ACGH; 2) nella verniciatura interna si raggiungono valori quantitativamente più rilevanti di concentrazione del solvente al limite dello stesso V.L.P.; 3) una certa variazione di esposizione, a parità di condizioni ambientali, in considerazione che il contenuto in acqua ragia dei prodotti utilizzati è praticamente simile, è inoltre ipotizzabile e rapportabile alle modalità di lavoro.

Reparto metallurgici.

Come rilevabile dalla tabella dei rilievi, comprende varie lavorazioni ed occupazione personale di vari mestieri, operante in un unico ambiente. Le attività

prevalenti e a maggiore inquinamento sono quelle relative al risanamento cassa, per le operazioni di pannellismo, quelle del settore rialzo per gli interventi nel sottocassa, cioè sotto il pavimento delle carrozze, con operazioni di saldatura e riscaldamento per la riparazione e sostituzione di parti metalliche, ad esempio tubazioni, timoneria del freno ecc. Nel caso dei pannellisti le cause di rischio sono rappresentate dagli inquinanti derivanti dall'uso del cannello da taglio e riscaldamento e dalle operazioni di saldatura, per lo più ad arco. Attività peraltro presenti anche se di minore entità negli altri settori. Di qui la scelta della polvere come parametro comune di riferimento ed il fatto di voler cogliere alcuni particolari aspetti dell'attività lavorativa e dell'ambiente quali l'esposizione diretta dell'operatore (collocando il supporto del filtro nel cono di respirazione in modo da poter considerare l'aria filtrata espressione di quella respirata), l'entità dell'inquinamento ambientale, l'eventuale reciproca influenza delle specifiche attività tra loro e sull'ambiente in considerazione dell'inesistenza di separazione tra esse. Si è ritenuto di considerare il parametro polverosità come espressione di rischio sia per la specifica attività, in cui realmente la polvere, come tale e come fumi, è l'elemento prevalente, sia per la possibilità e semplicità di standardizzare le modalità di prelievo.

L'esame dei dati riportati nella tabella, consente nel caso specifico, ritenendo l'esposizione e l'attività lavorativa saggiata come standard ed espressione dell'intera giornata di lavoro, di fare le seguenti considerazioni: 1) i valori di polverosità ambientale si mantengono dovunque nel limite di 10 mg/m^3 , V.L.P. ammesso per le polveri inerti, considerando come tali quelle presenti nelle specifiche lavorazioni, alla luce di accertamenti effettuati, che hanno dimostrato l'assenza di silice, asbesto; 2) i valori di polverosità ambientale neanche in coincidenza di punte di polverosità di specifiche operazioni vanno oltre i limiti ammessi; 3) il limite ponderale per fumi di saldatura di 5 mg/m^3 come particolato totale in specifiche attività, per lo più operazioni implicanti l'uso della fiamma O.A. o saldature elettriche, viene modificamente superato; 4) gli elementi chimici ricercati in entrambi i tipi di prelievo personale ed ambientale non rappresentano fonte di rischio in considerazione dei valori reperiti al di sotto dei limiti ammessi sia come singoli valori che come somma di inquinanti.

Indagine clinica

All'indagine ambientale è stato affiancato il monitoraggio biologico sul personale dell'officina. È stata allo scopo utilizzata l'unità mobile sanitaria di medicina del lavoro, un convoglio di tre carrozze, in grado, portandosi nell'impianto, di svolgere autonomamente esami di laboratorio, Rx, audiometriche, ecc. All'esame dei vari reparti si rileva che non si sono avuti spostamenti significativi dalla normalità per gli indici considerati (Tab. 3 e 4).

TABELLA 3

Monitoraggio biologico per ALA, piomburia e piombemia

Mansioni	ALA URINARIO				PIOMBURIA			PIOMBEMIA		
	Soggetti trattati	< 0,61 %	0,61 ÷ 1,00 %	> 1,00 %	< 150 %	Soggetti trattati	< 50 %	50 ÷ 70 %	> 70 %	
Metallurgici	159	100	0	0	100	163	96,32	3,68	0	
Verniciatori	66	98,5	1,5	0	100	70	90,0	8,6	1,4	

TABELLA 4

Monitoraggio biologico per radiologia e «Tiffenau»

Mansioni	RADIOLOGIA E «TIFFENAU»					
	Soggetti trattati	R/neg. frequenza	T/neg. %	R/pos. frequenza	T/pos. %	T/pos. frequenza
Metallurgici	224	189	84,37	10	4,46	23
Verniciatori	79	72	91,1	2	2,5	4
					10,26	2
					5,1	1
						0,89
						1,3

CONCLUSIONI

Le indagini esperite hanno fatto rilevare, che, in determinate circostanze di lavoro, erano possibili condizioni di esposizione a fattori di rischio, da doversi prendere in considerazione per fini di prevenzione. L'opportunità di una prevenzione è stata anche avvalorata dal monitoraggio biologico che, pur non rilevando alterazioni francamente patologiche, ha tuttavia evidenziato in qualche caso uno spostamento degli indicatori biologici per il piombo dai valori normali, nella fascia corrispondente ad un primo livello di esposizione.

La determinazione degli idrocarburi nelle zone di lavoro delle raffinerie - Tentativo di attribuzione di un limite per idrocarburi totali

G. CECCHETTI (a), R. MARSILI (a), G.A. SIMEONE (b) e F. SPAGNOLO (b)

(a) Istituto di Medicina del Lavoro dell'Università Cattolica, Roma

(b) IROM - Porto Marghera

La valutazione del rischio di esposizione ai vapori di idrocarburi nelle zone di lavoro delle raffinerie, con particolare riferimento a quelle dove vengono caricati i prodotti finiti, è stata oggetto in questi ultimi anni di particolare interesse. I più recenti lavori di McDermott e Killiany e di Phillips e Jones ne sono conferma [1, 2].

In effetti esistono difficoltà di campionamento ed analisi, ma anche quando sono risolte esiste una indubbia difficoltà di valutazione. Gli stessi igienisti Industriali Americani che fino al 1967 davano un TLV di 500 ppm per i vapori di benzina, hanno abbandonato da allora un valore numerico e, per quanto riguarda i vapori di distillati da petrolio (benzine), attualmente dicono testualmente: « La composizione di queste sostanze varia sensibilmente per cui non è applicabile un TLV per tutte le specie di queste sostanze. In generale, è il contenuto in idrocarburi aromatici a fornire il criterio per applicare il TLV. Conseguentemente, per poter stabilire un valore di TLV appropriato, debbono essere determinati il contenuto in benzolo, quello dei composti aromatici e quello di additivi ».

Abbiamo avuto in passato, e crediamo di non essere stati i soli, notevoli perplessità nell'applicare tale valore limite.

Una indagine presso una raffineria di petrolio ci ha consentito di:

- a) mettere meglio a punto le metodiche di campionamento;
- b) verificare diverse metodologie di analisi;
- c) tentare di attribuire un limite di esposizione attraverso l'applicazione della formula dei valori limite di miscela ed un corrispondente valore limite per idrocarburi totali.

L'indagine è stata condotta, in un primo tempo, a tappeto su tutta l'area dello stabilimento con un analizzatore continuo di idrocarburi totali, mod. FIDAS della Hartmann e Braun.

Da questo primo controllo è emerso che praticamente in tutta l'area dello stabilimento, sugli impianti in particolare, si sono avute delle concentrazioni di idrocarburi totali trascurabili (dell'ordine di qualche parte per milione o decina di parti per milione espresse come metano); viceversa le zone dove più alte si sono riscontrate le concentrazioni di idrocarburi erano quelle dove avvenivano le operazioni di carico e di spedizione dei vari prodotti a mezzo di autobotti e ferrocisterne. In questo caso si è proceduto ad eseguire una analisi dettagliata delle qualità e quantità di idrocarburi presenti.

PARTE SPERIMENTALE

Campionamento

Per il campionamento si sono utilizzati campionatori personali Casella a sicurezza intrinseca e si sono assorbiti i vapori degli idrocarburi su carbone attivo in una linea costituita da due tubicini - doppio stadio - riempiti di carbone con in testa un terzo tubicino riempito di nitrato di litio per la disidratazione dell'aria.

Modalità di analisi

Gli idrocarburi assorbiti sono stati estratti con 1, 1, 2 - tricloro - trifluoro etano e con tetracloruro di carbonio (quest'ultimo per poter analizzare il n-pentano e i-pentano), e sull'estratto si è proceduto ad una doppia analisi:

a) all'identificazione e quantificazione dei singoli idrocarburi presenti ricorrendo all'utilizzazione della tecnica gas-cromatografica:

b) alla valutazione del contenuto di idrocarburi totali per mezzo della spettrofotometria in campo infrarosso.

Condizioni per l'analisi all'infrarosso.

Spettrofotometro infrarosso, Perkin Elmer, mod. 257.

Celle: Infracel da 1 cm.

Velocità di scansione: media.

Fessura: normale.

Lunghezze d'onda di misura: 2958, 2923, 2857^{cm⁻¹}.

Condizioni per l'analisi gas-cromatografica.

Gas-cromatografo, Perkin Elmer, mod. 900 con integratore Helwlett Packard.

Colonna: S.C.O.T. (Support Coated Open Tubular) - Squalano 0,5 mm Ø int. - 50 m.

Rivelatore: ionizzazione di fiamma.

Temperatura: 40 + 110 °C programmata a 0,5 °C/min.

A titolo esemplificativo, nella Tab. 1 viene illustrato il risultato delle analisi spettrofotometriche I R degli estratti con 1,1,2 - tricloro etano. I valori di idrocarburi totali riscontrati sono, come prevedibile, più elevati nelle zone di caricamento benzine, mentre valori notevolmente più bassi si hanno nelle zone di caricamento petrolio, gasolio ed olio combustibile.

TABELLA 1

**Idrocarburi totali determinati con spettrofotometria
nell'infrarosso dagli estratti da carbone attivo
con 1,1,2 - tricloro - trifluoro - etano**

N. campione	ZONA DI CAMPIONAMENTO	Idrocarburi totali in mg/mc	Totale aria aspirata in ml
1	Caricamento benzina	120	690
2	Caricamento benzina	638	2.100
3	Caricamento benzina	564	1.400
4	Caricamento benzina	308	650
5	Caricamento benzina	1.015	6.570
6	Caricamento benzina	1.434	3.960
7	Caricamento benzina	1.836	3.420
8	Caricamento benzina	802	6.570
9	Caricamento benzina	1.200	6.570
10	Caricamento petrolio	149	3.960
11	Caricamento gasolio	15	6.000
12	Caricamento olio combustibile	21	1.900

Nella Tab. 2 si riportano, sempre a titolo esemplificativo, i risultati delle analisi gas-cromatografiche eseguite su alcuni campioni a più elevato contenuto in idrocarburi totali. Si evidenzia come siano presenti nei vapori di benzina idrocarburi volatili con alta percentuale di butani e pentani e si mette in evidenza il basso contenuto in benzene inferiore a 0,1 mg/m³. Gli altri idrocarburi aromatici non sono stati rilevati.

TABELLA 2

**Analisi gas-cromatografica degli estratti in 1,1,2 - tricloro -
trifluoro - etano a contenuto più elevato in idrocarburi totali**

COMPONENTE mg/m ³	Camp. A	Camp. B	Camp. C	Camp. D	Camp. E	%
Propano	17,3	27,3	25,7	12,6	23,6	1,7
i-Butano	154,2	271,0	284,5	124,3	200,5	16,3
n-Butano	125,8	175,0	240,6	129,8	207,6	14,2
i-Pentano	379,6	575,0	750,8	308,5	442,4	38,7
n-Pentano	84,3	127,6	167,1	66,8	95,6	8,5
Ciclo Pentano	—	40,2	—	—	—	2,8
2,2-Dimetil-Butano	—	—	—	59,1	82,6	7,1
2,3-Dimetil-Butano	54,8	43,0	51,4	13,4	—	3,2
2-Metil-Pentano	112,6	126,2	167,1	42,5	77,8	8,1
3-Metil-Pentano	64,0	25,8	90,0	18,9	25,9	3,2
n-Esano	6,1	1,4	9,2	11,0	23,6	0,5
Metil-Ciclo-Pentano	5,1	5,7	11,0	4,9	5,1	0,0
Benzene	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
Eptani	11,2	15,8	38,6	10,2	15,3	1,0
TOTALE	1.015,0	1.434,0	1.836,0	802,0	1.200,0	107,0

Valutazione dei risultati

Riferendosi in maniera vincolante alle specifiche del TLV attuale, il contenuto in benzolo riscontrato è tale da non creare preoccupazioni. Volendo tuttavia approfondire il discorso, si possono fare ulteriori considerazioni riferendosi ai TLV dei singoli componenti (Tab. 3).

Come è noto, in mancanza di una dimostrazione contraria, gli effetti combinati di due o più sostanze nocive presenti contemporaneamente in una miscela debbono essere considerati additivi.

In altre parole, se la somma delle frazioni:

$$\frac{C_1}{T_1} + \frac{C_2}{T_2} + \dots + \frac{C_n}{T_n}$$

dove C₁, C₂, C_n rappresentano le concentrazioni dei singoli componenti della miscela in esame rilevata nell'atmosfera dell'ambiente di lavoro, T₁, T₂ . . . T_n

TABELLA 3

Valori di TLV corrispondenti agli idrocarburi presenti negli estratti in 1, 1, 2-tricloro-tricloro-etano ed analizzati gas-cromatograficamente

IDROCARBURO	TLV mg/mc	TLV-STEL mg/mc
Propano	—	—
i-Butano	(a) 1.430	(a) 1.780
n-Butano	1.430	1.780
i-Pentano	(a) 1.800	(a) 2.250
n-Pentano	1.800	2.250
Ciclo-Pentano	(b) 1.050	(b) 1.300
2,2-Dimetil-Butano	(a) 360	(a) 450
2,3-Dimetil-Butano	(a) 360	(a) 450
2-Metil-Pentano	(a) 360	(a) 450
3-Metil-Pentano	(a) 360	(a) 450
n-Esano	360	450
Metil-Ciclo-Pentano	(b) 1.050	(b) 1.300
Benzene	30	—
n-Eptano	1.600	2.000

(a) Valore attribuito in analogia al corrispondente idrocarburo omologo, in quanto non figura nella pubblicazione degli Igienisti Industriali Americani (anno 1978).

(b) Valore attribuito in analogia al corrispondente valore del cicloesano, in quanto non figura nella pubblicazione degli Igienisti Industriali Americani (anno 1978).

i corrispondenti valori limite (TLV o STEL), risulta inferiore o uguale ad 1, allora il limite della miscela viene considerato ammissibile, se invece detta somma supera l'unità, allora il limite della miscela viene considerato eccessivo.

I valori limite della miscela calcolati dalla composizione gas-cromatografica dei campioni e utilizzando i TLV ed i TLV-STEL sono quelli riportati nella Tab. 4 dove accanto ai valori limite di miscela, a titolo esemplificativo per alcuni campioni (viene in pratica indicato l'indice di rischio), viene anche indicato il corrispondente valore di idrocarburi totali come determinato con spettrofotometria IR.

Da quest'ultimo confronto risulta evidente che, qualora si tratti di esaminare l'ambiente di lavoro in cui siano presenti dei valori originati da prodotti volatili di raffineria di petrolio (benzine), possono sussistere delle condizioni di rischio nel caso si raggiungano e si superino delle concentrazioni di idrocarburi totali dell'ordine di 1000 mg/m³.

TABELLA 4

**Confronto tra i valori limite di miscela
e il valore di concentrazione espresso
in mg/m³ per idrocarburi totali**

N. CAMPIONE	Valori limite di miscela (indice di rischio)		Concentrazione di idrocarburi totali in mg/m ³
	Con TLV	Con TLV-STEL	
5	1,12	0,90	1.015
6	1,30	1,04	1.434
7	1,79	1,44	1.836
8	0,80	0,64	802
9	1,18	0,95	1.200

CONCLUSIONI

L'indagine condotta per la determinazione degli idrocarburi nell'ambiente di lavoro di una raffineria di petrolio, ha messo in evidenza quanto segue:

– le zone di caricamento e spedizione dei prodotti su veicoli risultano quelle in cui si trova la maggior concentrazione di idrocarburi nell'aria;

– dall'analisi di detti idrocarburi risulta che i composti aromatici ed in particolare il benzolo sono presenti in quantità trascurabile; di conseguenza non è possibile l'applicazione di un TLV, inteso in termini attuali come proposto dagli igienisti Industriali Americani, che, se applicato, non permetterebbe una valutazione reale del rischio che, viceversa, è stato evidenziato attraverso l'applicazione della formula dei valori limite di miscela;

– l'analisi dettagliata qualitativa e quantitativa degli idrocarburi presenti nell'aria permette, comunque, di suggerire un criterio di valutazione dei limiti di esposizione attraverso l'applicazione della formula dei valori limite di miscela;

– i campionatori personali sono il mezzo più idoneo per ottenere una valutazione della reale esposizione degli addetti, anche se sono necessari prelievi ravvicinati per tempi brevi;

– la spettrofotometria IR può permettere una analisi rapida sugli eluati. Tale analisi permette comunque una valutazione del rischio negli ambienti di lavoro dove siano presenti dei vapori originati da prodotti volatili di raffinazione del petrolio, tentando di applicare un limite di 1000 mg/m³ per idrocarburi totali.

L'indagine condotta ha permesso, attraverso la evidenziazione del rischio, di apportare delle modifiche tecniche agli impianti di carico delle benzine. Sono stati adottati, in via sperimentale prima, e poi su tutta l'area di carico, idonei sistemi di aspirazione (con recupero dei gas) sul carico a bocca aperta nel caso in cui risulta, per ovvie esigenze, non sostituibile dal carico a ciclo chiuso.

BIBLIOGRAFIA

1. McDERMOTT, H.J. & KILLIANY, S.E. 1978. Quest for gasoline TLV. *Am. Hyg. Ind. Ass. J.* **39**: 110-117.
2. PHILLIPS, C.F. & JONES, R.K. 1979. Gasoline vapor exposure during bulk handling operations. *Am. Hyg. Ind. Ass. J.* **39**: 118-128.