

## **II. INQUINANTI CHIMICI**

## Comunicazioni

### Determinazione di alcuni metalli nell'aerosol atmosferico per spettrofotometria di assorbimento atomico senza fiamma

M.A. BERTOLACCINI, F. D'INNOCENZIO e P.M.B. GUCCI

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

**Riassunto.** - Viene descritto un procedimento per la determinazione di alcuni metalli (piombo, ferro, cadmio, manganese e vanadio) nell'aerosol atmosferico mediante spettrofotometria di assorbimento atomico senza fiamma. Tale procedimento prevede la digestione dei filtri a membrana contenenti i campioni con acido nitrico a temperatura ambiente direttamente in palloncino tarato. Il metodo proposto, di cui è stata determinata l'efficienza e la riproducibilità nell'estrazione dei metalli, è semplice, diminuisce il rischio di contaminazione dei campioni ed è particolarmente adatto per le analisi di routine degli aerosol atmosferici.

**Summary** (Determination of Some Metals in Atmospheric Aerosols by Flameless Atomic Absorption Spectrophotometry). - A method is described for the determination of airborne trace metals (lead, iron, cadmium, manganese and vanadium), using flameless atomic absorption spectrophotometry; an improved procedure for the acid digestion of membrane filters containing the samples is proposed, using a single volumetric flask to carry out cold digestion with nitric acid and dilution of the resulting solutions. The procedure is simple and reduces the risk of contamination during the filter treatment step. The extraction efficiency and the reliability of the proposed method are reported; the whole procedure appears to be suitable for routine aerosol analysis.

La determinazione dei livelli annuali delle concentrazioni dei metalli nell'aerosol atmosferico comporta, per ogni stazione di prelievo, la raccolta, mediante filtrazione dell'aria su opportuni filtri, di un numero di campioni che deve necessariamente essere elevato per tener conto della grande dispersione dei valori, che immancabilmente si ottiene in simili determinazioni. La fase di preparazione del campione per la successiva determinazione analitica dei metalli mediante spettrofotometria di assorbimento atomico è quella a cui si deve dedicare più tempo e più cura, al fine di evitare contaminazione ed errori [1, 2]. Una semplificazione delle operazioni analitiche risulterebbe quindi di grande utilità. Nella presente relazione gli autori espongono i risultati di un nuovo metodo rapido e semplice di preparazione dei campioni utilizzato per la determinazione delle concentrazioni nell'aria dei seguenti metalli: Pb, Fe, Cd, Mn, V. In questo metodo il filtro contenente il campione di aerosol

viene fatto digerire con 1 ml di acido nitrico concentrato, a temperatura ambiente direttamente in palloncino tarato da 25 ml per 48 ore, al termine delle quali il materiale del filtro risulta completamente distrutto. Si completa quindi la digestione scaldando a circa 60 °C per un'ora il contenuto del palloncino e si porta a volume con acqua distillata. Il metodo proposto è stato confrontato con il metodo della digestione a caldo in bomba di Parr [3]: un certo numero di filtri, sui quali erano stati campionati aerosol sia di zone urbane che industriali, sono stati divisi in due parti uguali e le due serie di mezzi filtri così ottenuti sono state mineralizzate rispettivamente con il metodo della digestione a temperatura ambiente e con quello della digestione a caldo in bombe di Parr.

L'analisi di regressione dei risultati ottenuti con i due procedimenti ha mostrato l'esistenza, per tutti i cinque metalli considerati, di una relazione lineare fra i due metodi esprimibile con un'equazione del tipo:

$$y = a_0 + a_1x$$

dove  $y$  è la concentrazione di metallo,  $\mu\text{g/ml}$ , determinata con il procedimento di digestione a temperatura ambiente, ed  $x$  è la concentrazione di metallo determinata con il procedimento in bomba di Parr. Il valore dell'intercetta è molto vicino a 0: espresso come percentuale di  $x$  medio, esso è pari a  $-6\%$  per il ferro (valore minimo tra i cinque metalli) e a  $+1,6\%$  per il vanadio (valore massimo). Il valore del coefficiente angolare è molto vicino ad 1 (valore minimo 0,949 per il manganese e valore massimo 1,016 per il cadmio), ed il coefficiente di correlazione  $r$  è superiore a 0,98 (da 0,985 per il ferro a 0,990 per il vanadio). Il procedimento di digestione con acido nitrico a temperatura ambiente qui proposto presenta inoltre una riproducibilità molto buona: per determinarla una serie di campioni di aerosol atmosferico è stata divisa in due parti uguali, su ciascuna delle quali venivano determinati i cinque metalli. La differenza tra le due serie di misure era in media del 5% per il cadmio (la più elevata tra i cinque metalli presi in considerazione) e di 1,6% per il vanadio (la più bassa tra i cinque metalli considerati), mentre lo scostamento massimo tra le due serie di misure era del 15% per il cadmio e solo del 3% per il piombo.

Per quanto riguarda l'efficacia di estrazione dei metalli con il metodo qui proposto, oltre alle prove di confronto con il metodo di digestione in bomba di Parr, sono stati eseguiti dei saggi di recupero dividendo una serie di campioni in due parti uguali: su una metà venivano determinati i cinque metalli, sull'altra metà veniva aggiunta una quantità di metallo pari al 50-150 % di quella determinata, e quindi sottoposta allo stesso trattamento di digestione a temperatura ambiente. In media il recupero di metallo, espresso come (quantità di metallo trovata/quantità di metallo attesa) 100, è stato del 98,3 % per il manganese (valore più basso) e del 102,6 % per il cadmio (valore più elevato).

#### CONCLUSIONE.

Dall'insieme delle prove eseguite si può dedurre che il procedimento di digestione a temperatura ambiente con acido nitrico dei campioni di aerosol atmosferico

per la determinazione di alcuni metalli per spettrofotometria di assorbimento atomico è sufficientemente riproducibile ed accurato; non sono state messe in evidenza perdite dovute ad incompleta estrazione dei metalli dal filtro od inconvenienti causati da interferenze chimiche dovute ad una mineralizzazione incompleta del filtro stesso. Il procedimento può essere considerato equivalente a quello di mineralizzazione in bomba di Parr, il quale è ampiamente noto ed applicato per la determinazione di metalli in matrici organiche.

Il metodo qui proposto presenta, inoltre, delle caratteristiche di rapidità e di semplicità di esecuzione che lo rendono adatto come metodo di routine per il controllo della qualità dell'aria. Inoltre tale procedimento di estrazione presenta il vantaggio di non richiedere trasferimenti del campione da analizzare da un recipiente di reazione ad altri e quindi rende molto improbabili contaminazioni casuali del campione, che potrebbero portare a risultati erranei.

#### BIBLIOGRAFIA

1. HWANG, J. 1972. Trace metals in atmospheric particulates and atomic absorption spectroscopy. *Anal. Chem.* **44** (14): 20A-27A.
2. RANWEILER, L.E. & MOYERS, J.L. 1974. Atomic absorption procedure for analysis of metal in atmospheric particulate matter. *Environ. Sci. Technol.* **8**: 152-156.
3. HARTSTEIN, A.M., FREEDMAN, R.W. & PLATTER, D.W. 1973. A novel wetdigestion procedure for trace metal analysis of coal by atomic absorption. *Anal. Chem.* **45**: 611-614.

## L'esposizione a fumi di zinco in impianti di zincatura a diversa tecnologia: livelli di zinchemia e speciazione degli inquinanti

A. FARULLA (a), G. NARO (b), F. BENVENUTI (c), M. ANGELUCCI (a), G. BENEDETTI (c), M.A. LUPINI (a), F. TOMEI (a) e F.R. UGLIANO (a)

(a) *Cattedra di Medicina del Lavoro dell'Università degli Studi, Roma;*

(b) *Titolare Incaricato di Medicina del Lavoro dell'Università degli Studi, Chieti;*

(c) *Centro Studi ENPI, Monteporzio Catone, Roma*

**Riassunto.** — Gli autori riportano i risultati di indagini igienico-ambientali condotte in impianti di zincatura termica a diversa tecnologia. Vengono esaminati e discussi i rapporti tra le concentrazioni dello zinco nell'aria ambiente e nel sangue, ed il loro significato ai fini di una migliore definizione dello stato di esposizione del personale.

**Summary** (Exposure to Zinc Fumes in Plants for Thermal Zinc-Plating: Determination of Zinc Levels in Blood and Pollutants Characterization). — *The authors report the results of a research performed in plants for thermal zinc plating. The meaning and the correlation between zinc levels in air and in blood are examined and discussed for a better definition of workers exposure.*

### INTRODUZIONE.

Sono riportati i risultati di indagini ambientali e biologiche effettuate in stabilimenti di zincatura di materiali metallici, condotta rispettivamente a secco e ad umido.

Scopo del presente lavoro è quello di acquisire informazioni sulla effettiva esposizione del personale addetto alle diverse lavorazioni, mediante il rilevamento dei composti di zinco presenti nell'aria ambiente e la definizione della loro natura chimica, e mediante il monitoraggio biologico degli esposti, effettuato con la determinazione delle concentrazioni di zinco nel sangue intero e nel siero.

### MATERIALI E METODI.

Sono stati presi in esame due impianti per la zincatura termica, uno con tecnologia ad umido, l'altro con tecnologia a secco. Entrambi sorgono nella stessa zona e possono essere definiti di media grandezza e di media potenzialità produttiva. I campionamenti del materiale particolato presente in sospensione nell'aria dell'ambiente di lavoro e comprendente i fumi di zinco che si liberano dalle vasche di immersione sono stati praticati per un intero turno lavorativo. Le analisi per la determinazione dello zinco nel materiale parti-

cellare sono state eseguite con spettrofotometria di assorbimento atomico sia sull'estratto acquoso, per la determinazione dello zinco solubile ( $ZnCl_2$ ), che sull'estratto acido per acido nitrico, per la determinazione dello zinco insolubile ( $ZnO$ ). La misura della zinchemia, condotta sul sangue intero e sul siero, è stata effettuata, mediante spettrofotometria di assorbimento atomico, su 24 addetti alla zincatura a secco, su 37 addetti alla zincatura ad umido e su 24 soggetti di controllo, residenti nella stessa zona, non esposti, con caratteristiche di sesso, di età, e condizioni socio-economiche sovrapponibili a quelle degli esposti.

### RISULTATI.

Le concentrazioni ambientali di zinco, espresse come zinco totale, risultano sostanzialmente uguali (Tab. 1) nei due impianti ed ampiamente inferiori ai corrispondenti valori di riferimento igienico-ambientali (TLV, VLP).

Nella zincatura a secco, tuttavia, la frazione dello zinco solubile è relativamente bassa, intorno al 5% con conseguenti concentrazioni espresse in  $ZnCl_2$  pari a 0,006 — 0,042 mg/m<sup>3</sup>. Nella zincatura ad umido la frazione dello zinco solubile sale a circa il 40% con una concentrazione di  $ZnCl_2$  pari a 0,065 — 0,375 mg/m<sup>3</sup>.

I valori di zinchemia (Tab. 2), intesi come concentrazione di zinco nel siero e nel sangue *in toto*, risultano, negli addetti alla zincatura a secco, sostanzialmente uguali a quelli dei soggetti di controllo non esposti. Viceversa i valori di zinchemia sono chiaramente aumentati, specie per quanto riguarda le concentrazioni nel siero, nei soggetti esposti nella zincatura ad umido.

### CONSIDERAZIONI E CONCLUSIONI.

Un aumento dei valori della zinchemia è stato riscontrato da Cirila e Zedda [1] in lavoratori addetti a processi di zincatura ad umido ed esposti a concentra-

Tabella 1. - *Concentrazioni ambientali di zinco.*

PUNTI DI PRELIEVO	N. prelievi	Concentrazioni di Zn (mg/m³)		Frazioni (in %) di Zn		Zinco solubile (espresso come ZnCl₂) mg/m³	Zinco insolubile (espresso come ZnO) mg/m³
		Range	Media	Solubile	Insolubile		
A) Zincatura a secco:							
1) Intorno alle vasche .....	12	0,08-0,61	0,42	5,0	95,0	0,042	0,496
2) Centro ambiente .....	6	0,03-0,08	0,04	7,5	92,5	0,006	0,046
B) Zincatura ad umido:							
1) Intorno alle vasche .....	12	0,35-0,66	0,45	40,0	60,0	0,375	0,336
2) Centro ambiente .....	6	0,04-0,08	0,05	38,0	62,0	0,065	0,080
TLV-TWA .....	---	---	---	---	---	1	5
VLP .....	---	---	---	---	---	1	5

zioni atmosferiche di zinco totale dell'ordine di 0,17 mg/m<sup>3</sup>. I risultati della presente indagine confermano i rilievi degli Autori e consentono di postulare che alla base del diverso comportamento della zinchemia nelle due tecnologie (a secco ed a umido) vi sia, per esposizioni a concentrazioni di zinco totale sostanzialmente uguali, la diversa natura chimica dei composti del metallo, e più precisamente il diverso peso della frazione solubile e quindi assorbibile. Resta da precisare quale significato biologico sia da attribuire al riscontro di una iperzinchemia. Lo zinco non è un elemento chimico estraneo al metabolismo degli esseri viventi in generale, e dell'uomo in particolare; esso è anzi un costituente essenziale di molti sistemi enzimatici, indispensabile per un normale sviluppo (specie nella fase embrionaria dell'organogenesi) e per una normale attività metabolica a livello della sintesi delle proteine e degli acidi nucleici. La carenza di zinco è riconosciuta come causa di malformazioni congenite negli animali, coinvolgenti in particolare il sistema nervoso [2], e riveste un ruolo teratogeno anche per l'uomo; una sindrome caratterizzata da spiccato ritardo della crescita e dello sviluppo sessuale, occorsa in USA nel Middle East, è stata riferita a carenza di zinco [3]. La più caratteristica condizione morbosa connessa con una deficienza di zinco è costituita, nell'uomo, dalla *acrodermatite enteropatica*, rara malattia ereditaria, a decorso letale prima della sua definizione eziologica e della introduzione del trattamento specifico a base di composti di zinco [4]. Un'analoga malattia si riscontra in patologia veterinaria, e colpisce una razza di vitelli di origine scozzese; anch'essa risponde favorevolmente al trattamento con zinco [5].

Ma se disponiamo di numerosi elementi clinici, epidemiologici e sperimentali sul significato della carenza di zinco, molto minori e scarsamente conclusive sono le informazioni sulla condizione opposta, ossia sull'aumento del metallo nei tessuti degli organismi viventi. Si tende in genere ad attribuire allo zinco un non rilevante significato tossicologico, e i dati relativi alla patologia umana tendono a confermare questo orientamento; ad esempio la terapia con solfato di zinco (impiegato, sino ad epoca recente, alla dose di 2 g come emetico) può comportare un aumento delle concentrazioni sieriche di zinco, abitualmente inferiori al doppio dei valori di base e transitorio.

Di particolare interesse l'occasionale rilievo di Smith e coll. [6] nel corso di uno screening per la determinazione del livello plasmatico di zinco; questi AA hanno rilevato una concentrazione di zinco nel plasma estremamente alta (da 250 a 435 µg/100 ml) in 5 dei 7 membri di una famiglia, e in 2 dei 3 individui della seconda generazione; vi era quindi una chiara indicazione per una condizione ereditaria; l'eccesso di zinco nel plasma non determinava in alcun caso sintomi clinici ed anomalie funzionali e/o biochimiche.

Dalle osservazioni effettuate nel corso della presente ricerca emergono alcuni dati di un certo interesse in tema di esposizione professionale allo zinco. In primo luogo, manca nei nostri casi una chiara correlazione tra l'aumento dello zinco nel siero e quello corrispondente nel sangue *in toto*; ciò può essere genericamente riferibile ad individuali atteggiamenti funzionali, con differente ripartizione del metallo tra le diverse componenti del sangue, ed in particolare tra le proteine sieriche e gli elementi cellulari. In ogni caso un tale dato

Tabella 2. - *Concentrazioni ematiche di zinco (µg/100 ml).*

	N. soggetti	Nel siero		Nel sangue in toto	
		Range	Media ± DS	Range	Media ± DS
Zincatura a secco .....	24	55-180	86 ± 33	492-736	617 ± 60
Zincatura ad umido .....	37	95-192	157 ± 25		
	21			520-930	667 ± 89
Controlli .....	24	45-134	81 ± 19	440-696	598 ± 65

toglierebbe significato alle modificazioni del rapporto tra zinco nel sangue totale e zinco nel siero (o nel plasma). In secondo luogo, l'evidente variazione di un parametro fisiologico (quale la zinchemia) in esposti a concentrazioni ambientali di cloruro di zinco largamente inferiori ai valori limite di esposizione, potrebbe essere indicativa, qualora confermata in più larghi

gruppi di lavoratori esposti, per una revisione dell'attuale limite di esposizione al cloruro di zinco. In terzo luogo infine, considerata l'ampia variabilità individuale dei valori della zinchemia, la determinazione di essa assume rilevanza quale «indagine di gruppo», mentre risulta scarsamente significativa se eseguita quale test per singoli esposti.

#### BIBLIOGRAFIA

1. CIRLA, A.M. & ZEDDA, S. 1981. Assorbimento professionale di zinco in lavoratori addetti alla zincatura termica. Monitoraggio sugli addetti. *Securitas*. **64**: 747.
2. ADELOVE, A. & WARKANY, J. 1976. Experimental congenital hydrocephalus produces by zinc deficiency. *Child's Brain*. **2**: 325.
3. SEVER, L.E. 1975. Zinc and human development: a review. *Hum. Ecol.* **3**: 43.
4. MOYNAHAN, E.J. & BARNES, P.M. 1973. Zinc deficiency and a synthetic diet for lactose intolerance. *Lancet* **i**: 676.
5. BRUMMERSTEDT, E., BASSE, A., *et al.* 1977. Animal model of human disease: acrodermatitis enteropathica, zinc malabsorption. *Am. J. Pathol.* **87**: 725.
6. SMITH, J.C. JR, ZELLER, J.A., *et al.* 1976. Elevated plasma zinc: a heritable anomaly. *Science*. **193**: 496.

## L'esposizione a metalli in uno stabilimento per la produzione di conduttori in rame

F. BENVENUTI (a), P. BOSCOLO (b), G. CARELLI (b), V.N. FINELLI (c) ed E. PACELLI (a)

(a) E.N.P.I., Roma;

(b) Istituto di Medicina del Lavoro, Università Cattolica del Sacro Cuore, Roma;

(c) Department of Environmental Health, Università degli Studi, Cincinnati, Ohio

**Riassunto.** - È stata rinvenuta un'anemia di grado lieve in lavoratori di una industria per la produzione di conduttori in rame. Il rame plasmatico di questi operai era invariato rispetto a quello di un gruppo di controllo, mentre quello contenuto nei globuli rossi era significativamente aumentato. I livelli di rame totale nell'aria della fabbrica erano simili o superiori ai valori di  $1 \text{ mg/m}^3$ , TLV raccomandato dalla ACGIH per l'esposizione a polveri di rame. Cadmio, ferro e piombo (che derivavano da rottami fusi in fonderia) erano presenti nell'aria della fabbrica. La concentrazione di rame, ferro, cadmio e piombo nei capelli dei lavoratori era correlata con i valori ambientali di questi elementi.

**Summary** (The Exposure to Metals in a Copper Processing Factory). - A mild anemia has been observed in a group of workers employed in a factory producing copper cables and wires. The plasma copper of the workers was unchanged in relation to a control group, while the RBC copper was significantly increased. The copper levels in the environmental air of the factory were similar or above the ACGIH recommended TLV of  $1 \text{ mg/m}^3$ . Cadmium, iron and lead (which derived from used copper smelted in a foundry) were present in the air of the factory. The concentrations of copper, iron, cadmium and lead in the hair of the workers were related to the environmental levels of these elements.

### INTRODUZIONE.

Una indagine ambientale è stata condotta in una piccola industria del Lazio, situata in aperta campagna, ove venivano prodotti conduttori elettrici in rame. Alcuni casi di anemia [1] furono rinvenuti tra gli 80 operai di questo stabilimento. L'industria era composta da una fonderia, che era tenuta in funzione per circa 10 giorni al mese, da un laminatoio e da un reparto trafilatura. Gli operai cambiavano frequentemente reparto e mansioni a seconda del ciclo lavorativo. Scopo della presente ricerca è stato quello di valutare la esposizione degli operai al rame. Poiché nella fonderia, oltre a lingotti di rame, venivano pure fusi anche rottami contenenti vari metalli, sono stati determinati anche il ferro, il cadmio, ed il piombo presenti nell'aria dei vari reparti. Gli stessi metalli sono

stati dosati anche nei capelli di alcuni lavoratori; in questi soggetti sono stati determinati anche alcuni parametri ematologici.

### SOGGETTI E METODI.

Prelievi ambientali sono stati effettuati mediante captazione dei fumi e/o polveri su membrana in acetilcellulosa con porosità 0,45 micron e flusso medio di aspirazione pari a 18 l/min. I filtri, successivamente, dopo dissoluzione in  $\text{HNO}_3$  concentrato, sono stati sottoposti ad analisi spettrofotometrica di assorbimento atomico per la ricerca dei vari metalli. La durata dei prelievi eseguiti al centro dell'ambiente è stata non inferiore a due ore consecutive, mentre i prelievi effettuati sul posto di lavoro, a livello delle prime vie aeree dell'operatore, hanno avuto generalmente una durata più breve.

A circa 20 operai di sesso maschile, scelti a caso, con l'età media di 32 anni (variante da 21 a 58 anni) e durata media di esposizione lavorativa nella fabbrica di 3 anni (variante da 1 a 5 anni) sono stati prelevati capelli per il dosaggio del rame, del ferro, del cadmio e del piombo [2]. A questi soggetti sono stati prelevati dei campioni di sangue per la determinazione del rame plasmatico ed eritrocitario [3] e per determinare altri parametri ematologici [4]. Veniva costituito un gruppo di controllo composto da 20 uomini (che lavoravano in un centro di ricerca del Lazio situato in aperta campagna) di età ed abitudine al fumo simile a quella dei lavoratori esposti al rame, non esposti a sostanze tossiche nel corso del loro lavoro.

### RISULTATI E DISCUSSIONE.

In fonderia l'inquinamento proveniva sia dalla movimentazione dei rottami con conseguente emissioni di polveri ad alta granulometria (oltre 10 micron), sia dal processo di fusione che generava fumi non adeguatamente abbattuti dai sistemi di aspirazione presenti. In trafilatura l'inquinamento era sostenuto da polveri, mentre in laminatoio v'era anche una lieve presenza di fumi e di nebbie. I dati ottenuti (Tab. 1) indicano che

Tabella 1. - *Metalli nell'aria della fabbrica.*

SEDE DEL PRELIEVO	Rame (mg/m <sup>3</sup> )		Ferro (mg/m <sup>3</sup> )		Cadmio (µg/m <sup>3</sup> )		Piombo (µg/m <sup>3</sup> )	
	Media	Range	Media	Range	Media	Range	Media	Range
Fonderia (a) .....	1,62	1,37-1,80	1,18	0,78-1,53	13	10-15	5	3-7
Laminatoio (a) .....	0,86	0,58-1,07	0,78	0,45-1,12	8	5- 9	n.d.	--
Trafilatura (b) .....	1,02	0,64-1,38	0,93	0,58-1,21	—	9	n.d.	—

(a) Polveri e fumi.

(b) Polveri.

i lavoratori erano esposti in prevalenza a rame. In fonderia, ove il lavoro avveniva saltuariamente, si è notato un superamento dei valori TLV per il rame (sia come polvere che come fumi) raccomandati dalla ACGIH (1 mg/m<sup>3</sup> di polveri e 0,2 mg/m<sup>3</sup> di fumi). Valori simili a quelli del TLV sono stati rilevati nel laminatoio e nel settore trafilatura.

Da segnalare la costante presenza di piccole concentrazioni di cadmio nei vari reparti, dovuta, come ricordato, alla presenza nei rottami avviati a fusione, di alcuni materiali contenenti questo elemento in percentuale non superiore al 3%. Nell'aria dei reparti erano pure evidenti lievi concentrazioni di ferro e tracce di piombo, anch'esse derivanti dalla fusione di rottami.

Tabella 2. - *Metalli nei capelli dei lavoratori esposti.*

METALLI (µg/g)	Esposti	Controlli	p
Rame .....	705,7 ± 167,4	8,9 ± 0,9	< 0,001
Ferro .....	58,7 ± 7,5	16,9 ± 3,2	< 0,001
Cadmio .....	3,1 ± 0,5	0,5 ± 0,1	< 0,001
Piombo .....	49,5 ± 9,1	9,8 ± 1,5	< 0,001

I valori sono riportati come medie ± E.S.

L'analisi dei capelli [Tab. 2] mostra valori molto elevati di rame nel gruppo esposto in rapporto ai valori del gruppo di controllo. I risultati indicano anche, in analogia con i dati ambientali, che i lavoratori erano esposti pure a cadmio, ferro e piombo. I risultati della Tab. 3 mostrano che i lavoratori esposti non presentavano aumento del rame plasmatico, mentre il rame dei globuli rossi era significativamente aumentato. Nei lavoratori esposti era inoltre presente una significativa riduzione dei valori di emoglobina e di globuli rossi, fenomeno che è stato evidenziato in una ricerca precedente [1] e che è stato approfondito in una ricerca presentata in altra sede [4].

La nostra indagine conferma i risultati di studi precedenti [5] che hanno evidenziato una correlazione tra i livelli dei metalli nei capelli dei lavoratori in fonderia ed i valori ambientali degli stessi elementi. L'analisi dei metalli dei capelli sembrerebbe, pertanto, essere di utilità per valutare il grado di esposizione recente di gruppi omogenei di lavoratori. Dobbiamo inoltre segnalare che i risultati ottenuti, pur confermando la validità, quale test di esposizione, del dosaggio del rame nel sangue intero, hanno tuttavia messo in evidenza come la determinazione del metallo negli eritrociti risulti un test più sensibile anche nei confronti a quello del rame plasmatico.

Tabella 3. - *Parametri ematici dei lavoratori esposti.*

	Esposti	Controlli	p
Emoglobina (g/100 ml) .....	13,90 ± 0,20	15,80 ± 0,20	< 0,001
Eritrociti 10 <sup>6</sup> /ml .....	4,62 ± 0,07	5,20 ± 0,06	< 0,001
Rame plasmatico (µg 100 ml) .....	107,70 ± 4,00	98,90 ± 2,50	> 0,050
Rame eritrocitario (µg/g) (a) .....	2,80 ± 0,60	2,25 ± 0,24	< 0,010

I valori sono riportati come medie ± E.S.

(a) Come peso secco.

## BIBLIOGRAFIA

1. MESSINEO, A., SALIMEI, E., MELINO, C. & LEPORE, L. 1980. Esposizione a polveri di rame in un laminatoio: rilievi ambientali e clinici. *Riv. Inform. Mal. Prof.* **67**: 387-397.
2. PETERING, H.G., YAGER, D.W. & WITHERUP, S.O. 1973. Trace metal content of hair. *Arch. Environ. Health.* **27**: 327-330.
3. GORSUCH, T.T., 1970. *The destruction of organic matter*. Pergamon Press, New York.
4. FINELLI, V.N., BOSCOLO, P., SALIMEI, E., MESSINEO, A. & CARELLI, G. 1981. Anemia in men occupationally exposed to low levels of copper. In: *Proceedings of International Conference on Heavy Metals in the Environment*. Ernst (Ed.), W.H.O. CEP Consultants Ltd, Edinburgo e Amsterdam, settembre 1981, pp. 475-478.
5. FINELLI, V.N., BOSCOLO, P., SPERDUTO, B., VIZZARDI, A. & MARIANTONI, M. 1981. L'esposizione a metalli in uno stabilimento per la produzione dello zinco. *Ann. Ist. Super. Sanità.* **17** (3): 471-474.



## Indagini per la valutazione del rischio da sostanze chimiche presenti negli ambienti di lavoro di 12 vetrerie caratteristiche della zona di Empoli (Provincia di Firenze)

M. BERLINCIONI (a), P. FAROLFI (a), G. FORNACIAI (a), F. MANTELLI (a), F. MARTELLINI (a), P. BECONI (b), E. FOSSI (b), S. NATUCCI (b) e P. STERNINI (b)

(a) Laboratorio di Igiene e Profilassi, Servizio Prevenzione Multizonale - USL 10/A «Centro» Firenze;

(b) Servizio di Medicina Preventiva dei Lavoratori, USL 18, Empoli

**Riassunto.** - Le indagini descritte in questo lavoro riguardano 12 vetrerie, delle quali 3 a cavo meccanico e 9 artistiche. In queste vetrerie sono impiegati circa 1500 lavoratori. Nell'aria degli ambienti di lavoro sono state eseguite analisi di polverosità, dei composti del piombo, dell'arsenico e del cromo. Sono state anche eseguite analisi di anidride solforosa e di ossidi di azoto. I prelevamenti sono stati effettuati nelle varie zone di lavoro di ogni fabbrica per valutare le concentrazioni degli inquinanti e conoscere pertanto il rischio dei lavoratori addetti. Per ogni fabbrica è stato fatto uno schema planimetrico delle zone di lavoro e per ogni inquinante una tabella di dati con riferimento alle posizioni di rilevamento. Abbiamo infine confrontato globalmente questi dati ambientali per ricavare una mappa di rischio rappresentativa del tipo di industria caratteristico dell'empolese.

**Summary** (Investigations for the Evaluation of the Risk Posed by Chemical Substances Present in the Working Environments of 12 Glassworks Characteristic of the Empoli Area, Province of Florence). - The research described in this work regards 12 glassworks: 3 mechanical-blow and 9 artistic works. About 1500 workers are employed in these glassworks. Samplings of dust-level and of lead, arsenic, and chrome compounds were taken from the air of the working environments. Analyses of sulphur dioxide and nitric oxides were also run. The samplings were taken in the various working areas of each factory in order to evaluate the concentrations of pollutants and to therefore evaluate the risk to the workers there employed. A plan diagram of the working areas of each factory was drawn up, as well as a data table for each pollutant with reference to the survey positions. Finally, we drew an overall comparison of these environmental data in order to develop a risk map representative of the type of industry characteristic of the Empoli area.

### INTRODUZIONE.

Il lavoro originale presentato al Convegno Nazionale di Empoli per le vetrerie, «Indagine ambientale nelle industrie del vetro della zona di Empoli», contiene oltre alla premessa anche le planimetrie delle

fabbriche, con l'indicazione delle posizioni di prelevamento. Inoltre le tabelle dei valori di concentrazione degli inquinanti sono dettagliate con l'indicazione delle posizioni di prelevamento in ogni singola azienda. In questa presentazione ci limitiamo ad una esposizione riassuntiva delle indagini, dando le principali indicazioni sulle analisi che hanno portato alla individuazione delle zone di lavoro dove esiste rischio per esposizione dei lavoratori a polveri o sostanze tossiche.

### STRUMENTAZIONE:

- Spettrofotometri di assorbimento atomico Perkin Elmer.
- Spettrofotometro U.V. Perkin Elmer.
- Apparecchiatura di prelevamento per filtri micropori Tecora (con caratteristiche simili a quelle descritte dalla Legge 615).
- Analizzatore automatico di polveri Royco.
- Campionatori personali Dupont.
- Analizzatore automatico in chemiluminiscenza Meloy Labs.
- Assorbitore a gorgogliamento (con caratteristiche analoghe a quelle descritte dalla Legge 615).
- Filtro micropori 0,8  $\mu$  e 0,45  $\mu$  pore size Gelman 47  $\square$  e 37  $\square$ .

Per quanto riguarda l'analisi dell'anidride solforosa, si sono avuti i seguenti risultati: vetreria B, reparto produzione: 3,4 ppm; vetreria D, reparto produzione: 0,8 ppm; vetreria H, reparto produzione: 0,3 ppm e reparto forni: 5,3 ppm; vetreria L, reparto produzione: 0,1 ppm e reparto forni 0,2 ppm.

Le quantità di ossido d'azoto prelevato sono risultate inferiori ai limiti di sensibilità dei metodi utilizzati.

### CONCLUSIONI.

Come si può vedere dalle Tab. 1 e 2, gli inquinanti chimici, ad eccezione degli ossidi d'azoto, sono stati ritrovati ovunque. Tuttavia, in più zone la concentra-

Tabella 1. - *Concentrazione ponderale nelle varie zone delle diverse vetrerie.*

REPARTI	Polverosità (mg/m³)											
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	M	N	
Composizione .....	2,1	2,9	4,5	4,4	0,8	2,7	---	1,8	0,8	5,5	7,4	
Numero delle determinazioni .....	3	3	6	3	1	6	---	30	2	6	5	
Produzione .....	0,3	0,7	0,5	0,6	0,1	---	0,3	---	---	---	0,4	
Numero delle determinazioni .....	6	8	4	6	4	---	8	---	---	---	9	
Forni .....	0,2	1,3	1,3	0,6	0,5	1,0	0,8	0,5	0,9	0,4	4,5	
Numero delle determinazioni .....	3	5	8	8	3	11	10	38	12	6	4	
Fondo tempera .....	---	---	---	---	---	---	---	0,2	0,5	0,7	---	
Numero delle determinazioni .....	---	---	---	---	---	---	---	10	5	14	---	

ABC..... n. 11 vetrerie dove sono stati effettuati gli interventi.

I dati rappresentati in tabella sono la media aritmetica delle varie determinazioni analitiche eseguite in ciascun reparto.

Tabella 2. - *Concentrazioni (mg/m<sup>3</sup>) del piombo e dell'arsenico.*

VETRERIA		Reparto composizione	Reparto produzione
B .....	Pb	0,001	0,003
	As	0,029	---
C .....	Pb	0,173	0,053
	As	0,305	0,044
D .....	Pb	---	---
	As	---	0,004
G .....	Pb	---	0,008
	As	---	0,004
I .....	Pb	0,095	0,008
	As	---	---

zione di tali inquinanti è risultata bassissima, al limite di sensibilità della strumentazione utilizzata. L'indagine evidenzia tuttavia alcuni punti di esposizione al rischio. Fra questi, per la discreta concentrazione di polverosità, i reparti di composizione. Infatti, anche se i valori di concentrazione delle polveri non superano (ma sono molto vicini) i limiti stabiliti dai TLV per le polveri chiamate «inerti», il contenuto in sostanze tossiche e l'effetto sinergico delle varie mescolanze presenti nell'ambiente di lavoro, ci dà una prima indicazione per zone esposte al rischio.

A conferma di quanto sopra indicato, come si può vedere dalla Tab. 2, nel settore della composizione, concentrazioni di piombo e arsenico sono superiori ai limiti stabiliti dai TLV. Tali concentrazioni si evidenziano in quelle vetrerie che usano come materie prime grandi quantità di piombo e arsenico. Le analisi per la ricerca del cromo hanno dato valori al limite della rivelabilità degli strumenti impiegati e pertanto senza significato per un eventuale confronto con TLV. La concentrazione dell'anidride solforosa nell'aria ambientale, è risultata solo in due casi superiore ai limiti dei TLV. Queste posizioni di prelevamento si riferiscono a parti alte dell'ambiente di lavoro, sopra i forni dove difficilmente operano i lavoratori. Nella vetreria dove sono state eseguite queste determinazioni venivano usate nafte a basso tenore di zolfo. Le indagini per il controllo della presenza degli ossidi d'azoto hanno dato risultati negativi. Riassumendo, il rischio di polverosità, da composti del piombo e dell'arsenico, sia nelle fabbriche a cavo meccanico sia nelle vetrerie artistiche, è stato individuato nelle zone di composizione. Le cause della polverosità sono dovute a sistemi di composizione delle miscele che non hanno accorgimenti per evitare la diffusione delle polveri stesse. Spesso i lavoratori usano pale o votazze per prelevare dai sacchi le varie materie prime. Le miscele delle materie prime, allo stato di polveri, avvengono in mescolatori rudimentali, non sigillati, che diffondono polveri nell'aria ambientale durante le varie operazioni di carico, scarico e mescola. Anche lo stesso magazzino è fonte di polverosità. Infatti, nonostante le precauzioni, si hanno rotture accidentali di sacchi con fuoriuscita delle polveri contenute. Spesso il trasporto dei sacchi con muletti diesel contribuisce alla diffusione delle polveri nell'ambiente.

## Esposizione a polveri ed aerosoli di inchiostri nella sala rotative di una tipografia

B. SPERDUTO, R. LA BUA, G. GIANELLO e C. LAURINI

Istituto di Medicina del Lavoro, Università Cattolica del Sacro Cuore, Roma

**Riassunto.** - Si sono presi in esame i rischi connessi con l'esposizione ad aerosoli di inchiostri in un'industria tipografica adibita alla stampa di un quotidiano a diffusione nazionale. Gli inchiostri sono risultati costituiti da pigmenti, diversi a seconda del colore, dispersi in un mezzo oleoso. Sono stati quindi dosati sia l'olio minerale presente in tutti gli inchiostri che il Cr, il Cu ed il Pb, principali costituenti degli inchiostri colorati. Si è inoltre determinata la concentrazione ponderale delle polveri totali e lo spettro granulometrico degli aerosoli di inchiostri.

**Summary (Risks Connected with Inks Aerosol Exposure in a Rotary Print Section).** - *Risks connected with inks aerosol exposure in a rotary print section of national daily newspaper were investigated. Inks were formed by different pigments, with different colour, dissolved in mineral oil. Gravimetric determination of total dust collected and granulometric analysis of aerosol inks were carried out. Mineral oil, present in all inks, and Cr, Cu and Pb, predominant components of coloured inks, were determined.*

### PREMESSA.

I rischi a cui sono esposti gli addetti dei reparti rotative nell'industria tipografica sono già stati descritti, sia da un punto di vista ambientale che epidemiologico, anche se le conclusioni non sono sempre in accordo tra loro [1, 2, 6]. L'inquinamento considerato di gran lunga più pericoloso è quello dovuto agli aerosoli di inchiostri, costituiti da pigmenti dispersi in un mezzo oleoso, in genere olio minerale, con piccole aggiunte di additivi, che impartiscono loro le richieste proprietà tecnologiche, come ad esempio polimeri e coloranti organici alcuni dei quali fluorescenti.

È stato preso in esame il reparto di una tipografia in cui sono ubicate due rotative verticali, distanti circa due metri l'una dall'altra, in un ambiente sottodimensionato per la grandezza delle macchine. Recentemente alle rotative sono state apportate due modifiche: l'alimentazione automatica dei calamai dell'inchiostro nero, con regolazione sul quadro comandi, e la chiusura con materiale plastico morbido delle due piegatrici, lasciando solo delle feritoie per l'ingresso della carta e l'uscita del nastro trasportatore con i giornali già tagliati e piegati. Il sistema è completato da un'aspirazione localizzata.

La tipografia è adibita alla stampa, con una velocità media di 40.000 copie ora, di un quotidiano a diffusione nazionale con alcune pagine a colori. Si è quindi reso necessario determinare la composizione dei principali costituenti degli inchiostri; in particolare il pigmento dell'inchiostro nero è risultato costituito da nero fumo, quello del giallo da cromato di zinco e cromato di piombo, quello del blu da una ftalocianina di rame ed infine quello del rosso da ossido di ferro e ossido di rame. La matrice oleosa è composta da olio minerale per l'inchiostro nero e da una miscela di olio minerale e olii vegetali per gli inchiostri colorati. In tutti è stata riscontrata la presenza di coloranti fluorescenti.

Si è deciso quindi di dosare oltre all'olio minerale, presente in tutti gli inchiostri, anche il cromo, il rame ed il piombo, trascurando gli oli vegetali e gli altri componenti minori. È stata determinata infine la concentrazione ponderale delle polveri totali ed effettuati alcuni prelievi, con campionatori differenziali a quattro stadi, per avere informazioni sullo spettro granulometrico degli aerosoli di inchiostri.

### MATERIALI E METODI.

I prelievi sono stati effettuati in cinque posizioni della sala rotative e precisamente: tre nella parte anteriore in corrispondenza delle due piegatrici e di un centro ambire tra queste, e due sul lato posteriore della macchina in corrispondenza delle piegatrici stesse. Sono state volutamente trascurate posizioni di prelievo tra i gruppi, in quanto la permanenza degli addetti in questa posizione con le macchine in funzione, è limitata a pochi minuti per turno. I prelievi, che hanno coperto l'intero ciclo lavorativo comprese le pause per i cambi pagina o per rottura della carta, sono stati ripetuti per cinque notti consecutive al fine di coprire tutte le possibili variazioni sia di tiratura che di pagine a colori. La determinazione della concentrazione ponderale delle polveri totali e dei metalli è stata eseguita filtrando l'aria su membrane cellulosiche di 20 mm di diametro, (superficie filtrante 13 mm di diametro) e di porosità media di 0,8 micron ad un flusso di 10 l/min, mentre i prelievi per la determinazione dell'aerosol di inchiostro sono stati eseguiti filtrando l'aria su membrane in fibra di vetro Gelman Microquartz del diametro di 36 mm, ad un flusso di 2 l/min [3].

L'analisi di Cu, Cr e Pb è stata effettuata per spettrofotometria di assorbimento atomico previa dissoluzione dei filtri con miscela solfonitrica ed acqua ossigenata. L'olio minerale è stato dosato per spettrofotometria U.V. misurando l'assorbanza [4, 5] del massimo relativo a  $\lambda = 235$  nm. Il filtro di prelievo, posto in provetta con tappo a vite, è eluito con 5 ml di n-esano per spettrofotometria. Il recupero dell'olio risulta del 90 % circa. Tale resa viene raggiunta in un tempo inferiore ai 10 min. L'estratto non risulta inquinato né da pigmenti solidi né da coloranti che restano adsorbiti sul filtro. Sono stati comunque effettuati dei controlli per cromatografia su strato sottile e per ogni campione è stato registrato lo spettro tra 200 e 300 nm. La soluzione standard è stata preparata estraendo l'olio dall'inchiostro nero con n-esano e purificandolo su gel di silice; la soluzione è portata quindi a secco, ridisciolta e purificata. L'assenza di coloranti è confermata per TLC.

#### RISULTATI E DISCUSSIONE.

Sono stati effettuati dei prelievi con campionatori ad impatto nelle cinque posizioni considerate, tra le quali non si sono verificate variazioni significative. Da

questo tipo di campionamento è stato ricavato lo spettro granulometrico dei quattro inchiostri (Fig. 1), rappresentato in funzione del diametro apparente delle gocce, in quanto esse, depositate sul vetrino, assumono una forma lenticolare; in realtà, il diametro reale in aria è notevolmente minore. Il grafico in funzione del diametro reale andrebbe di conseguenza compresso verso sinistra. La frazione di aerosol di dimensioni inferiori a 5-10 micron è perciò rilevante. Si nota inoltre, per gli aerosol di tutti gli inchiostri, una distribuzione di tipo bimodale, che fa supporre almeno due diversi meccanismi di dispersione. L'andamento omogeneo osservato nei prelievi suddetti è stato confermato dalla concentrazione degli inquinanti campionati nelle stesse posizioni. L'escursione dei valori nell'arco della settimana, per le diverse condizioni di tiratura, di numero di pagine per copia e del numero di pagine a colori, risulta anch'essa contenuta.

In Fig. 2 sono riportati i valori medi delle polveri totali, dell'olio minerale, del rame e del cromo relativi ai prelievi effettuati vicino alle due piegatrici ed al centro ambiente tra queste. Si nota un andamento piuttosto omogeneo delle concentrazioni degli inquinanti esaminati che denota come essi siano influenzati in ugual misura dalle condizioni operative del reparto. Il minimo per tutti e quattro i parametri si raggiunge infatti il

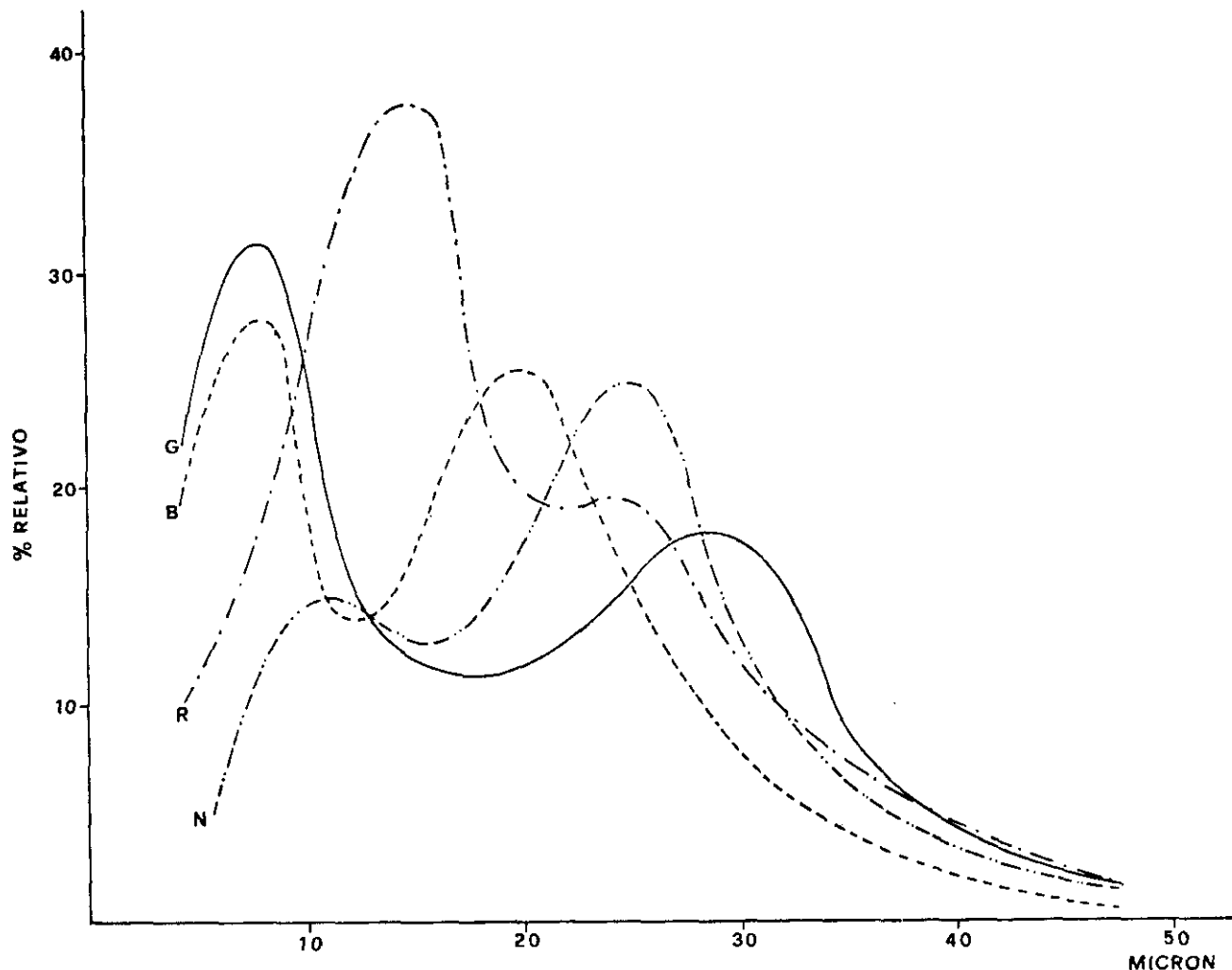


FIG. 1. - Spettro granulometrico dei quattro inchiostri in funzione del diametro apparente

venerdì, giorno in cui si hanno i più bassi valori di numero di pagine per copia, di tiratura e di pagine a colori. L'apparente anomalia riscontrata il giovedì, in cui si hanno condizioni operative simili a quelle del venerdì, è giustificata dall'assenza di rotture di carta che comportano interruzioni nella stampa, verificatesi invece nei giorni di mercoledì e venerdì. Esiste quindi una variazione della concentrazione ambientale degli inquinanti dovuta al numero di pagine per copia e alle pagine stampate a colori che influenzano però lo stato

di inquinamento del reparto in misura inferiore rispetto ad altre variabili, quali la velocità di stampa, il numero di fermate per rottura della carta e i tempi di pausa. Per questi motivi è possibile dare una valutazione raggruppando i risultati ottenuti in tutte le posizioni nei cinque giorni presi in esame; si ottengono così i valori medi riportati in Tab. 1.

La maggior dispersione dei valori relativi agli elementi è da attribuire alla variabilità della quantità di colore adoperato. Dall'esame della tabella risulta che

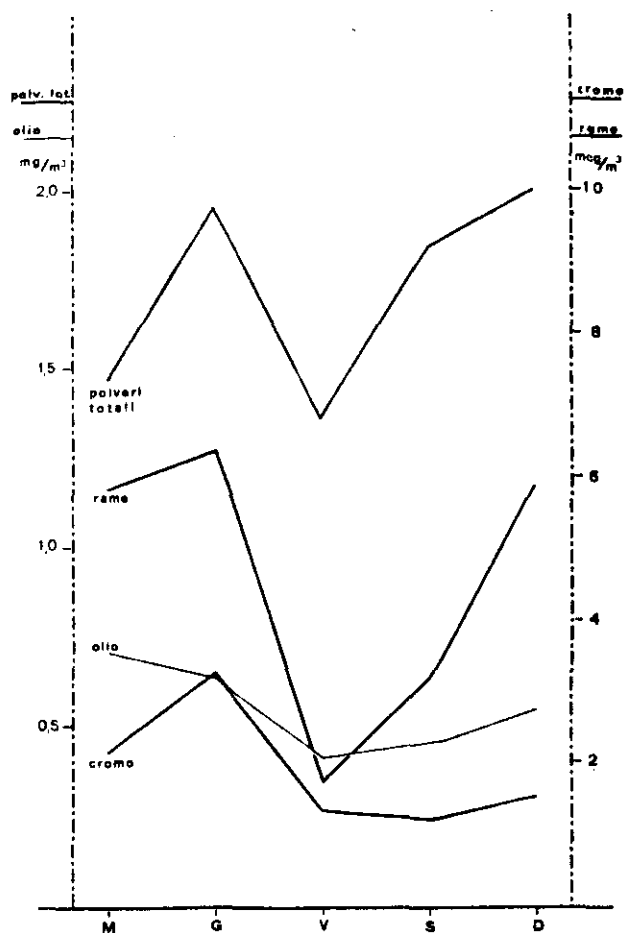


FIG. 2. - Valori medi delle polveri totali, dell'aerosol di olio, del rame e del cromo, nei cinque giorni presi in esame. Media dei valori riscontrati vicino alle due piegatrici ed al centro ambiente tra di esse

Tabella 1. - Valori medi con relativa S.D. di tutti i prelievi effettuati.

Polveri totali	1,7 ± 0,2 mg/m <sup>3</sup>
Olio minerale	0,6 ± 0,1 mg/m <sup>3</sup>
Rame	5,0 ± 2,6 mcg/m <sup>3</sup>
Cromo	2,0 ± 1,1 mcg/m <sup>3</sup>
Piombo	14,2 ± 5,0 mcg/m <sup>3</sup>

tutti gli inquinanti considerati hanno concentrazioni ambientali inferiori ai limiti TLV, sebbene, per quanto riguarda la concentrazione di olio minerale, il limite assegnato dall'ACGIH di 5 mg/m<sup>3</sup> si riferisce alle lavorazioni come quelle meccaniche e tessili che disperdono in aria aerosoli di olii lubrificanti. Nel nostro caso l'olio minerale, ricercato e dosato come sostanza nociva, è solo una frazione, anche se preponderante degli inchiostri presi in esame che contengono cromati di zinco e piombo, sospetti cancerogeni per l'uomo e quindi inseriti nell'appendice A2 delle tabelle della ACGIH, nero fumo e altre sostanze la cui tossicità non è del tutto nota. C'è da aggiungere, inoltre, il rischio da contatto che è difficilmente quantizzabile. Le nostre considerazioni sulle condizioni ambientali, alla luce di tutto ciò, non potevano essere che cautelative: si è perciò consigliata l'immediata sostituzione dell'inchiostro giallo con altro non contenente cromato di zinco e piombo, l'automatizzazione dei calamai del colore, come già avvenuto per quelli dell'inchiostro nero, e l'allontanamento degli addetti dalla sala rotative trasferendo tutti i comandi in una cabina condizionata e silente, modifica che è attualmente in corso di esecuzione.

#### BIBLIOGRAFIA

- PASTERNAK, B. PH.D. & EHRLICH, L. 1972. *Arch. Environ. Health*, **25**: 286.
- LIPPMAN, M. & GOLDSTEIN, D.H. 1970. *Arch. Environ. Health*, **21**: 591.
- RIMATORI, V., SPERDUTO, B., COTTA RAMUSINO, F. & CECCHIETTI, G. 1973. Metodiche di campionamento e di analisi dell'aerosol di olio particolato delle sale tessitura dell'industria laniera. *Ann. Ist. Super. Sanità*, **9** (fasc. speciale 1): 544-551.
- TURNER, D., BAYTER, H.G., DAVIES, G.M., EIRIS, A.R., LEES, G.L., MITCHELL, J., SANDERSON, J.T., STEEL, J. & MOORE, J.P. 1975. Methods for the determination of the atmospheric concentration of oil mist. *Ann. Occup. Hyg.*, **18**: 293-297.
- WALDRON, T. 1978. Use of 1,2,2-trichloroethane for the quantitative determination of mineral oil air sample concentration by U.V. absorption. *Ann. Occup. Hyg.*, **21**: 229-231.
- SOMA, R., CONFORTINI, C., PERUZZO, G.F., MADDALON, G. & ALESSIO, N. 1978. Esposizione professionale ad aerosoli di inchiostri da stampa. Indagine igienico ambientale. *Med. Lav.*, **69** (4): 507-513.

## Rischio di assorbimento dei prodotti di pirolisi della colofonia e di piombo nell'industria elettronica durante operazioni di microsaldatura

F. VALENTINI, E. DE ROSA, F. BRIGHENTI, G.P. GORI, A. TREVISAN e D. TOFFOLO

*Istituto di Medicina del Lavoro, Università degli Studi, Padova*

**Riassunto.** - *Vengono valutati i rischi propri ad operazioni di microsaldatura con leghe contenenti piombo e colofonia in un'industria elettronica. I risultati ambientali e biologici fanno escludere il rischio di assorbimento di piombo. I prodotti di pirolisi della colofonia, ritenuti responsabili di asma professionale, dosati come formaldeide, superano nell'azienda esaminata il limite proposto con frequenza significativa malgrado l'esistenza di adeguati sistemi di aspirazione. Gli autori propongono quindi la sostituzione della colofonia con altri flussanti e un attento controllo sanitario.*

**Summary** (Risk Concerning Absorption of Colophony's Pyrolysis Products and Lead in the Electronic Industry during Microwelding). - *The risks during microwelding operations with alloys containing lead and colophony in an electronics factory are examined. The biological tests and environmental analysis results exclude the risk of lead adsorption. The colophony's pyrolysis products, which are considered responsible for occupational asthma, and dosed as formaldehyde, exceed the TLV in the examined factory with significant frequency. The authors suggest therefore the substitution of colophony with others fluxes and an accurate medical follow up.*

La lega saldante utilizzata per la microsaldatura nell'industria elettronica è principalmente costituita da piombo, stagno e sostanza organica vegetale cioè colofonia. La presenza di piombo può configurare il rischio di assorbimento di tale metallo. Berretta e Coll. [1] hanno evidenziato in un gruppo di operaie, addette alla microsaldatura, livelli medi di piombemia superiori a quelli di una popolazione femminile professionalmente non esposta. L'assorbimento però è decisamente modesto e gli autori propongono, per situazioni lavorative simili a quelle da loro esaminate, il dosaggio dell'ALA D in considerazione proprio della presumibile bassa esposizione. Senza dubbio più importante è la patologia che potrebbe derivare da un altro componente della lega, cioè dalla colofonia e più precisamente dai suoi prodotti di pirolisi. Nella letteratura compaiono segnalazioni di asma da colofonia in addetti alla microsaldatura [2, 3].

Sembra che il periodo di esposizione necessario per l'instaurarsi di una eventuale sensibilizzazione sia in media di 8 anni [3]. In una indagine condotta in aziende

del settore elettronico, Burge [4] evidenzia una prevalenza del 22% di manifestazioni asmatiche negli addetti, nonostante i dati ambientali siano al di sotto di 0,1 mg/m<sup>3</sup> di formaldeide, utilizzata come indicatore indiretto dei prodotti di pirolisi della colofonia e fornito come limite dall'ACGIH [5], in base a dati sperimentali sull'animale e sull'uomo. Durante la microsaldatura si raggiungono temperature superiori ai 200 °C con liberazione di acetone, aldeidi e molti altri inquinanti in quanto la colofonia, residuo solido della oleoresina di pino, è costituita da una miscela di acidi non solubili e componenti volatili che si trasformano, a quella temperatura, nelle sostanze sopra nominate [5].

### MATERIALI E METODI.

**Tecnologia della lavorazione.** - In un'azienda produttrice di televisori che impiega prevalentemente personale femminile è stata valutata l'esposizione a piombo e ai prodotti di pirolisi della colofonia. Quest'ultima con proprietà di flussante serve ad attaccare gli strati di passivazione delle superfici metalliche, a proteggere le stesse e favorirne la saldatura modificando le forze superficiali. Il punto di fusione della lega (Sn, Pb, Cu e colofonia) è, come detto in precedenza, attorno ai 200 °C, cioè molto al di sotto dei livelli necessari alla liberazione di vapori metallici, ma sufficiente a produrre la fusione della sostanza organica con conseguente liberazione dei prodotti di pirolisi. Il punto di saldatura è a distanza variabile tra i 40-50 cm dal volto dell'operatrice. La maggior parte delle posizioni di lavoro era provvista di impianto mobile di aspirazione. Per la valutazione dell'inquinamento ambientale sono stati eseguiti prelievi di fumi di saldatura con campionatori personali e successivamente sui filtri sono stati ricercati il piombo e lo stagno mediante spettrofotometria ad assorbimento atomico. Inoltre con campionatori statici e personali sono stati eseguiti prelievi per formaldeide. L'analisi di quest'ultimo inquinante è stata realizzata mediante spettrofotometria secondo il metodo NIOSH [6]. Infine si è eseguito il dosaggio della piombemia, secondo il metodo di Fernandez [7] e dell'ALA D, secondo il metodo standardizzato Europeo di Berlin e Schaller [8], nelle esposte e in un gruppo di controllo di donne non professionalmente esposte.

## RISULTATI.

Nella Tab. 1 riportiamo i dati ambientali dai quali risulta che le concentrazioni dei fumi di saldatura, di piombo e stagno sono nettamente inferiori ai limiti considerati accettabili in tutte le 26 posizioni lavorative esaminate.

Tabella 1. - *Media D.S. e range delle concentrazioni ambientali dei fumi di saldatura totali, del Pb e dello Sn nelle 26 posizioni esaminate.*

INQUINANTI (mg/m <sup>3</sup> )	$\bar{X}$	D.S.	Range
Fumi di saldatura ....	0,155	$\pm 0,115$	0,04-0,6
Piombo .....	0,0024	$\pm 0,0035$	0,001-0,015
Stagno .....	0,0013	$\pm 0,0009$	0,001-0,005

Nella Tab. 2 riportiamo i valori medi di piombemia e dell'ALA D con le relative deviazioni standard e range delle 46 operaie addette alla microsaldatura; i risultati sono raffrontati con quelli rilevati in un gruppo di 30 donne professionalmente non esposte esaminate contemporaneamente. Dai dati risulta che i valori medi di piombemia nelle esposte non sono significativamente diversi da quelli della popolazione di controllo e sempre al di sotto dei limiti proposti a livello internazionale per i soggetti di sesso femminile. Anche i valori di ALA D trovati nelle esposte risultano raffrontabili a quelli dei soggetti di controllo e rientrano sempre nel range di normalità.

Tabella 2. - *I valori medi D.S. e range di piombemia e ALA D in operatrici addette alla microsaldatura e nel gruppo di controllo.*

Parametro	Esposte (46)			Controlli (30)		
	$\bar{X}$	D.S.	Range	$\bar{X}$	D.S.	Range
Piombemia						
( $\mu\text{g}/100 \text{ ml}$ )	13,2	$\pm 3,6$	9,5-27	11,0	$\pm 4,8$	6-31,5
ALA D						
(mU/100 ml)	47,3	$\pm 9,0$	25,5-68,1	61,6	$\pm 12,7$	30,6-82,1

Nella Tab. 3 riportiamo la media, la D.S. e il range delle concentrazioni di formaldeide rilevate durante l'operazione di microsaldatura. Come si vede dai dati

riportati, in 23 posizioni su 51 si evidenzia il superamento del limite proposto dall'ACGIH (1971).

Tabella 3. - *Media D.S. e range per tre classi di intervallo della concentrazione di formaldeide in 51 posizioni lavorative esaminate.*

FORMALDEIDE (mg/m <sup>3</sup> )	N. posizioni	$\bar{X}$	D.S.	Range
<0,1 .....	28	0,052	$\pm 0,030$	0,01-0,095
0,1-0,3 .....	18	0,136	$\pm 0,038$	0,1-0,25
>0,3 .....	5	0,630	$\pm 0,25$	0,38-1,05

## DISCUSSIONE E CONCLUSIONI.

Nell'azienda esaminata il rischio di un assorbimento di piombo è da escludersi in base ai risultati ambientali e biologici. I dati confermano le informazioni tecnologiche che abbiamo e cioè che la temperatura di fusione non è sufficiente alla liberazione dei vapori metallici di piombo. Il problema principale nella microsaldatura con elettrodi contenenti colofonia è, secondo i nostri dati, l'esposizione ai prodotti di pirolisi di quest'ultima; un superamento del TLV si è infatti avuto nel 45% delle posizioni di lavoro, e ciò sebbene queste fossero dotate, salvo qualche isolata eccezione, di impianti di aspirazione localizzata da ritenersi validi ed efficienti. Il TLV di 0,1 mg/m<sup>3</sup> è infatti così basso da renderne assai facile il superamento a seguito dell'inevitabile verificarsi di piccole variazioni dell'operatività, quali, ad esempio (come abbiamo potuto constatare durante l'indagine), spostamenti della bocchetta di aspirazione motivati dalla necessità dell'operatore di prelevare materiale situato in contenitori posteriormente alla stessa.

Pur non essendo le segnalazioni bibliografiche indicative di un numero rilevante di casi di asma professionale da colofonia, considerando il presumibile elevato numero di addetti alla microsaldatura, riteniamo che il problema possa essere correttamente affrontato verificando con un'indagine medica, utilizzando questionari, prove spirometriche, tests di broncostimolazione specifica, la reale incidenza di patologia. Qualora i risultati indicassero una significativa presenza di manifestazioni asmatiche rispetto alla popolazione normale, si renderebbe necessario oltre all'allontanamento dall'esposizione dei soggetti affetti da patologia professionale anche una diminuzione delle ore di esposizione del personale addetto alla microsaldatura senza manifestazioni cliniche, in attesa della definitiva sostituzione della colofonia con altre sostanze aventi le stesse proprietà tecnologiche ma prive di azione sensibilizzante.

## BIBLIOGRAFIA

1. BERRETTA, F., COTRONA, G. & DE BIGONTINA, G. 1977. Rischio di assorbimento di piombo in lavoratrici addette a microsaldature. *Med. Lar.* 68: 340-348.
2. FAWCETT, I.W., NEWMANN TAYLOR, A.J. & PEPPS, J. 1976. Asthma due to inhaled chemical agents: fumes from « multicore » soldering flux and colophony resin. *Clin. All.* 6: 577-585.

3. BURGE, P.S., HARRIES, M.G., O'BRIEN, I. & PEPYS, J. 1980. Bronchial provocation in workers exposed to the fumes of electronic soldering fluxes. *Clin. All.* **10**: 137-149.
4. BURGE, P.S., PERKS, W., O'BRIEN, I., HAWKINS, R. & GREEN, M. 1979. Occupational asthma in an electronics factory. *Thorax* **34**: 13-18.
5. ACGIH. 1971. *Documentation of threshold limit values*. 3. ed., Cincinnati, Ohio, pp. 223-224.
6. NIOSH. 1977. *Manual of analytical methods*. 2. ed. Washington, D.C., 1: 125/1-9.
7. FERNANDEZ, F.J. 1975. Micromethod for lead determination in whole blood by atomic absorption, with use of graphite furnace. *Clin. Chem.* **21**: 558-561.
8. BERLIN, A. & SCHALLER, K.H. 1974. European standardized method for the determination of delta aminolevulinic acid dehydrase activity in blood. *Z. Klin. Chem. Klin. Biochem.* **12**: 389-390.



## La determinazione degli agenti di rischio chimici nell'industria di produzione di pitture con solventi

G. CASCIANI (a), G. CECCHETTI (b) e M. BERLINCIONI (c)

(a) Consulenza Tecnica Accertamento Rischi Professionali, INAIL, Roma;

(b) Istituto di Medicina del Lavoro, Università Cattolica del Sacro Cuore, Roma;

(c) Laboratorio di Igiene e Profilassi, Servizio multizonale - USL 10/A "Centro" Firenze

**Riassunto.** - Vengono esaminati i rischi ambientali da agenti chimici nella produzione a ciclo integrale delle pitture con solventi. La produzione resine è caratterizzata da presenza di monomeri liberi dosati tuttavia entro limiti accettabili. La preparazione delle materie prime solide apporta un inquinamento particellare a volte notevole, il cui rischio deve essere correlato con la determinazione dei metalli tossici. Le successive fasi di raffinazione, diluizione ed infustaggio comportano un rischio da solventi la cui entità è collegata agli accorgimenti tecnologici e prevenzionali.

**Summary** (Risk Assessment by Chemicals in the Whole Production Cycle of Paints). - *The environmental hazards from chemical agents are examined in the integral cycle production of paints. Resin production is characterized by the presence of free monomers however proportioned within acceptable limits. The preparation of solid raw materials produces a sometimes considerable particulate pollution, whose hazard must be put in relation to the determination of toxic metals. The following phases of refinement, dilution and standardization bear a hazard from solvents whose consistence is connected with technological and preventive devices.*

In questa relazione si riportano delle valutazioni igienico-ambientali che riguardano presenza e quantità di prodotti tossici nell'industria di produzione a ciclo completo di pitture con solvente volatile [1-5]. Volendo schematizzare al massimo, in questo tipo di industrie possiamo riconoscere tre zone di lavorazione fondamentali: a) produzione di resine; b) preparazione delle materie prime; c) miscelazione, raffinazione, diluizione e messa in standard del prodotto.

a) *Produzione resine.* - La resina costituisce il veicolo filmogeno della pittura e ne determina in gran parte le caratteristiche tecnologiche d'uso. Tra i polimeri più comunemente impiegati per pitture si prende qui in considerazione la produzione di resine *alchidiche, fenoliche, melamminiche* ed *acrilico-uretaniche*. La produzione delle resine rappresenta un processo di sintesi che si realizza entro reattori con passaggi in ciclo chiuso. Nei casi che abbiamo verificato, la produzione di certuni prodotti avveniva in « ciclo chiuso integrale »: le resine

acrilico-uretaniche si ottenevano infatti con richiamo delle materie prime dagli stoccaggi ai dosatori e quindi ai reattori, non solo senza operazioni manuali, ma anche con eliminazione di qualsiasi contatto dei singoli costituenti con l'atmosfera ambiente. Per le altre resine, invece, si ha « ciclo chiuso » a partire dalle fasi successive al carico iniziale dei monomeri, ancora manuale. Il controllo di questi ambienti di lavoro deve dunque essere mirato alle operazioni di carico dei monomeri, alle zone di « presa campioni » ed alle fasi di pulizia dei filtri dopo il passaggio delle resine calde. Per le formulazioni a « ciclo chiuso integrale » la verifica ambientale rappresenta un vero e proprio esame di tenuta di giunti, flange e guarnizioni.

Nella Tab. 1 sono riportati i risultati complessivi ed il range di concentrazione degli inquinanti relativamente alle fasi di produzione delle diverse resine. Non si sono riscontrati dati superiori ai limiti ACGIH anche per gli inquinanti a più elevato significato tossicologico. I solventi di produzione vengono pure movimentati, in massima parte, in ciclo chiuso: è stato di fatto sperimentato che essi non rappresentano un problema igienico-ambientale nelle situazioni di lavoro standard.

b) *Preparazione delle materie prime.* - Con tale dizione ci si riferisce agli ambienti di lavoro dove si predispongono le diverse materie prime, massimamente solide, richieste in proporzioni definite dalle varie formulazioni. Accanto perciò ad alcune sostanze necessarie nella produzione delle resine (anidride ftalica, trimetilolpropano, ecc.), vengono trattati pigmenti, cariche ed alcuni additivi. Nelle quantità dovute, questi vengono predisposti su bancali per essere poi avviati alla produzione della pittura. I risultati delle determinazioni eseguite sul particolato solido aerodisperso in questi ambienti sono riportati in Tab. 2. Era dunque naturale, in questi tipi di lavorazione, far seguire alla determinazione del particolato totale una serie di analisi elementari mirate. I valori ottenuti dimostrano che, in alcuni casi per l'azione combinata di due o tre elementi (effetto miscela), si ha il superamento del TLV-STEL. La grande varietà di materiali trattati, con range di pericolosità specifica da 0,05 a 10 mg/m<sup>3</sup>, l'intercambiabilità dei lavoratori addetti e l'assoluta imprevedibilità della frequenza di manipolazione di certe sostanze sono tutti elementi

Tabella 1. - *Dati medi di concentrazione ambientale (espressi in  $mg/m^3$ ) relativi ai principali componenti delle resine durante fasi diverse della loro preparazione.*

		MONOMERI DOSATI		
		Fenolo	Formaldeide	
<i>Produzione di resine fenoliche:</i>				
- carico formaldeide		—	0,5 ÷ 0,6	
- carico fenolo		0,8 ÷ 1,5	0,5 ÷ 0,7 (Valori di punta fino a 15)	
- prese di campioni valvole e scarico resine		Tutti valori < 0,1	0,1 ÷ 0,2	
- pulizia filtri		Tutti valori < 0,1	1,0 ÷ 1,5	
		Melamina	Formaldeide	
<i>Produzione di resine melamminiche:</i>				
- carico formaldeide		—	0,45 ÷ 0,6	
- carico melamina		1,0 ÷ 1,4	—	
- pulizia filtri		—	0,6 ÷ 1,2	
		Anidride ftalica	Pentaeritrite	
<i>Produzione di resine alchidiche:</i>				
- carico di anidride ftalica		0,20 ÷ 0,29 1,20 ÷ 1,55	—	
- carico pentaeritrite		—	1,11 ÷ 1,67	
		TDI (ppb)	Hema	Acido formico
<i>Produzione di resine acrilico-uretaniche:</i>				
- controllo movimentazione TDI in ciclo chiuso		Tutti valori < 4 ppb	—	—
- carico idrossietilmetacrilato		—	20	—
- pulizia filtri		Tutti valori < 4 ppb	Tutti valori < 0,1	Tutti valori < 0,2

Tabella 2. - *Dati medi di concentrazione ambientale del particolato aerodisperso e degli elementi metallici tossicologicamente significativi (valori espressi in  $mg/m^3$ ).*

FASI DI LAVORO	Range delle concentrazioni aerodisperse					
	Particolato totale	Cd	Co	Cr	Pb	Zn
Preparazione di bancali per formulazioni di pitture (campionamenti personali) .....	3,2 ÷ 6,7	da n.r. a 0,0008	da n.r. a 0,001	da n.r. a 0,005	da 0,002 a 0,005	da 0,35 a 0,95
Preparazione di bancali per formulazioni di pitture (centro ambiente) .....	1,1 ÷ 2,9	da n.r. a 0,0006	n.r.	n.r.	da 0,002 a 0,009	n.r.
Varie operazioni di pesatura di pigmenti e cariche sotto aspirazione (campionamenti personali) .....	0,9 ÷ 2,6	da n.r. a 0,0006	n.d.	da n.r. a 0,001	da 0,002 a 0,14	da 0,05 a 0,60
Carico di molini a palle in depressione (centro ambiente) .....	0,7 ÷ 2,4	n.r.	n.d.	da 0,001 a 0,003	da 0,002 a 0,004	n.d.

che di fatto tuttavia non consentono conclusioni sulla pericolosità di queste operazioni sulla base di indagini ambientali di tipo routinario. Presso una grossa industria che tratta mensilmente 120 t di cariche e pigmenti, abbiamo accertato che il 91% dei materiali fa riferimento a limiti TLV di tutta tranquillità mentre solo il 9% restante presenta limiti inferiori a 3,5 mg/m<sup>3</sup>. Questa indicazione non è certo conclusiva perché occorre rilevare che il grado di dispersione di gran parte delle sostanze maggiormente tossiche risulta assai superiore alle altre, che si presentano con granulometrie più elevate. Inoltre, manipolate per quantitativi minori, le prime richiedono quasi sempre pesate di frazioni, al confronto delle altre le cui maggiori quantità si misurano spesso per multipli della loro confezione di base (sacco di carta o di materiale plastico). Per industrie con una larga varietà di prodotti finiti, il riferimento ai consumi medi mensili rappresenta tuttavia un elemento spesso significativo e consente di escludere che certe situazioni di rischio si presentino con frequenza preoccupante. Misure di prevenzione specifica contro la dispersione di metalli tossici in queste lavorazioni non sono difficili da attuare, raggruppando lo stoccaggio, normalizzando i sistemi di pesatura, anche semiautomatica, su idonei banchi con aspirazione e soprattutto evidenziandone con chiarezza i pericoli presso i lavoratori.

c) *Fabbricazione pitture (Miscelazione, raffinazione, diluizione e messa in standard, filtrazione e confezione. Confezione diluenti. Pulizia contenitori).* - Le materie prime in polvere preparate nelle proporzioni volute vengono scaricate in molini a palle e dispersori *cowles*, ovvero premiscelate e portate ai molini a sabbia per la raffinazione. Nelle fasi di carico sussistono perciò ancora presupposti per lo sviluppo di particolato solido nell'ambiente: le nostre misure e le nostre osservazioni consentono di giudicare non eccessiva la dispersione di polvere (Tab. 2) e ben saltuarie e brevi tali fasi di carico in rapporto alla durata del ciclo. Si definisce invece concretamente in questi ambienti il rischio collegato all'uso di solventi che, aggiunti in ciclo chiuso o per travasi manuali, accompagnano ora le varie operazioni di fabbricazione fino all'infustamento del prodotto

finito. In parallelo al ciclo, operazioni complementari che comportano attenzione nei riguardi dei solventi sono la *confezione diluenti* e la *pulizia contenitori* (Tab. 3). Emerge con chiarezza la presenza di situazioni diversificate che non possono essere in questa sede distintamente analizzate: è tuttavia possibile concludere che, il problema solventi può essere affrontato con successo avendo volontà e cognizioni tecniche sufficienti per la bonifica ambientale. Laddove tecniche di ciclo ed attrezzature specifiche erano congegnate correttamente, il risultato, in termini di riduzione d'inquinamento, è stato ottimale.

Tabella 3. - Valori di  $R_{TWA}$  miscela trovati nelle diverse zone di produzione interessate da inquinamento dovuto a solventi.

FASI DI LAVORO (campionamenti personali)	N. campioni	$R_{TWA}$ miscela		
		Range	$\bar{R}$	$\sigma_R$
Miscelazione raffinazione, diluizione .....	27	0,19÷1,34	0,35	0,31
Filtrazione e confezione di pitture .....	25	0,21÷1,58	0,59	0,35
Pulizia attrezzi di lavoro (con e senza aspirazione localizzata) (a) ...	4	0,21÷1,16	0,76	0,41
Confezione diluenti ...	9	0,18÷3,93	0,86	1,11
Pulizia contenitori (a) .	9	0,21÷0,46	0,33	0,10

Sono stati dosati: pentano, esano, ottano-iso; acetone, metiltilchetone; benzene, toluene, xilene; alcoli: etilico, butilico-n, butilico-iso, propilico-n; acetati: butile-n, butile-iso, etile; 1,2 dicloropropano, nitropropano, tricloroetilene.

(a) Solvente di pulizia: acetone: 70 %; n-butile acetato: 18 %; iso-butile acetato 12 %.

## BIBLIOGRAFIA

1. COCHEO, V. 1976. Chimica delle vernici. Comunicazione al 39° congresso della Società Italiana di Medicina del Lavoro e di Igiene Industriale, Fiuggi, Settembre 1976.
2. GLEASON, M.N., GONSELIN, R.E., HODGE, H.C. & SMITH, R.P. 1976. *Clinical toxicology of commercial products*. Williams Wilkins, Baltimore.
3. LELEU, M.J. 1980. Peintures à solvants; composition et risques toxicologiques. *Cahiers de notes documentaires*, 98 (1<sup>er</sup> trim.): 53-62.
4. NIOSH. 1979. *Manual of analytical methods*. 2. ed. U.S. Dept. Hlth, Ed. Welf., Cincinnati, Ohio.
5. OTTEGA, F., OGNO, L., TRAVERSA, F., PARDINI, L. & BONSIGNORE, A.D. 1980. Rischi ambientali nei colorifici e loro prevenzione. *Riv. Med. Lav. Ig. Ind.* 4: 75-94.