

Danilo Cottica, Elena Grignani, Angelo Berri

Esposizione a Polveri di Cuoio e Solventi Organici - I risultati dello Studio PPTP-Calzatura

Centro Ricerche Ambientali - Fondazione Salvatore Maugeri - I.R.C.C.S. - Padova

RIASSUNTO. Nell'industria calzaturiera si possono individuare come agenti chimici di rischio significativi le polveri di cuoio ed i solventi organici presenti nei collanti. Per valutare il livello d'esposizione professionale è stato condotto uno studio di comparto su Aziende di piccole-medie dimensioni: in 9 sono state misurate le polveri inalabili e respirabili ed in 13 le concentrazioni di solventi. Le misure sono state eseguite mediante campionatori personali. I risultati hanno confermato i Gruppi Omogenei d'Esposizione ipotizzati. Le concentrazioni medie delle polveri sono risultate ampiamente inferiori ai TLV-TWA; per i solventi l'Indice di Miscela viene superato in 9 casi su 67; il solvente "critico" è risultato essere il cicloesano.

Parole chiave: calzaturifici, rischi chimici, polveri di cuoio, solventi.

ABSTRACT. EXPOSURE TO LEATHER DUSTS AND ORGANIC SOLVENTS - RESULTS OF THE PPTP-SHOE STUDIO. In the shoe industry leather dusts and organic solvents present in glues can be identified as a significant chemical risks. To assess the level of occupational exposure a sector study was conducted on small to medium size companies: in 9 were measured the respirable and inhalable dust concentrations and in 13 the solvents. The measurements were performed using personal samplers. The results confirmed the assumed Similar Exposure Group (SEG). The average concentrations of dust were well below the TLV-TWA, the Mixture Index for the solvents is exceeded in 9 out of 67 cases, the "critical" solvent has proven to be cyclohexane.

Key words: shoe industry, chemical hazards, leather dust, solvents.

Introduzione

Nell'ambito del "Progetto Prevenzione dei Tumori Professionali" (PPTP) della Regione Lombardia è stato affidato al Centro Ricerche Ambientali della Fondazione Salvatore Maugeri - I.R.C.C.S. il compito di valutare l'esposizione professionale degli operatori del comparto calzaturiero a polveri di cuoio e solventi organici. Gli obiettivi erano quelli d'individuare e confermare la presenza di Gruppi Omogenei d'Esposizione (GOE) agli agenti chimici significativi, polveri di cuoio e solventi organici, e fornire ai Medici del Lavoro (ML) valori indicativi del livello d'esposizione nelle piccole-medie Aziende del settore.

Lo studio ha coinvolto complessivamente 13 Aziende; dopo una valutazione preliminare in 9 sono state eseguite 17 misure di polveri inalabili (totali) ed altrettante di respirabili; in 13 sono state eseguite 85 misure di solventi organici aerodispersi.

Tutti i campionamenti sono stati eseguiti mediante sistemi personali indossati dagli operatori per un periodo rappresentativo delle variazioni spazio temporali del turno di lavoro.

Materiali e Metodi

Nelle aziende individuate è stata eseguita una valutazione preliminare dell'esposizione professionale secondo quanto previsto dalla UNI EN 689/95 al fine d'individuare gli agenti chimici di rischio (oltre alla polvere di cuoio la composizione delle miscele di solventi presenti nei materiali utilizzati), le aree di lavoro e gli operatori interessati, i potenziali GOE (trasversali alle Aziende coinvolte), i tempi d'esposizione.

La valutazione preliminare ha portato ad identificare, ai fini del campionamento e relativa misura, come particolato le polveri totali e la frazione respirabile; come solventi organici principalmente acetone, MEK, etilacetato, n-pentano, n-esano, isomeri dell'esano, cicloesano, eptano, toluene, tetracloroetilene più altri quali tetraidrofuro, isopropano, alcol etilico.

Dall'analisi delle mansioni, per quanto riguarda l'esposizione a polveri di cuoio, sono stati identificati i GOE degli addetti alla smerigliatura (8 operatori), alla cardatura (3 operatori) ed alla fresatura (6 operatori); per quanto ri-

guarda l'esposizione a solventi organici, vista la promiscuità delle attività svolte da parte di alcuni operatori nell'ambito delle dimensioni aziendali, si è deciso di definire due GOE di cui uno composto dagli operatori per i quali è stato possibile definire un'attività specifica d'incollaggio (18 operatori) e l'altro dagli operatori (67) che svolgevano altre attività (smerigliatura, cardatura, fresatura, ecc.) comunque con potenziale esposizione a solventi organici.

In ottemperanza a quanto previsto dalle norme UNI EN 689/95 e 482/06 per il campionamento sia delle polveri che dei solventi sono stati privilegiati sistemi personali indossati dagli operatori. La durata dei campionamenti è stata compresa fra 4 ed 8 ore, comunque per un periodo rappresentativo della variazione spazio temporale dell'esposizione durante la mansione ed il turno di lavoro.

Per la determinazione delle polveri si sono presi come riferimento i Metodi ponderali NIOSH 0500 e 0600 rispettivamente per le polveri totali e la frazione respirabile; i sistemi ad aspirazione forzata (pompe) utilizzati erano rispondenti ai requisiti delle norme UNI EN 481/93 - 1232/97 - 13205/01.

Per il campionamento dei solventi organici è stato utilizzato un sistema per diffusione a simmetria radiale (radiello Cod. 130 - Supelco) rispondente ai requisiti della norma UNI EN 838/98; le analisi strumentali sono state eseguite mediante deadsorbimento con solvente ed analisi strumentale in gas cromatografia ad alta risoluzione con rivelatore a ionizzazione di fiamma (HRGC-FID) per l'eventuale conferma qualitativa è stato impiegato un rivelatore a spettrometria di massa (MS); metodo di riferimento ASTM D 4597.

I risultati delle determinazioni eseguite sono stati valutati per confronto con i rispettivi Valori Limite di Soglia-Media Ponderata nel Tempo relativa ad 8 ore (TLV-TWA) proposti dall'American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) per il 2009 (ultima versione disponibile al momento in cui sono stati elaborati i risultati).

Risultati

In Tab. I vengono riportate le elaborazioni dei risultati delle misure di polveri totali e frazione respirabile.

Le concentrazioni delle polveri totali aerodisperse sono risultate comprese fra 0,32 e 3,15 mg/m³ rispetto ad un TLV-TWA di 10 mg/m³; le polveri respirabili sono risultate comprese fra 0,18 e 0,74 mg/m³ rispetto ad un TLV-TWA di 3 mg/m³.

In Tab. II sono riportati i valori medi e le elaborazioni statistiche delle concentrazioni dei singoli solventi aerodispersi misurati in zona respiratoria degli addetti alle attività d'incollaggio (GOE 1); la media delle concentrazioni dei singoli solventi è risultata inferiore ai rispettivi TLV-TWA; è da rilevare come il cicloesano sia mediamente pari al 50% del rispettivo TLV-TWA.

In Tab. III sono riportati i valori medi e le elaborazioni statistiche delle concentrazioni dei singoli sol-

venti aerodispersi misurati in zona respiratoria degli addetti alle altre attività tipiche del comparto calzaturiero (GOE 2), la media delle concentrazioni dei singoli solventi è risultata inferiore ai rispettivi TLV-TWA; è da rilevare come anche in questo caso, logicamente, il cicloesano (mediamente pari al 20% del rispettivo TLV-TWA) sia la sostanza quantitativamente più rilevante nella miscela di solventi presenti.

Al fine di rendere ancor più immediata la valutazione dei risultati ottenuti in termini di esposizione a solventi organici si è provveduto al calcolo degli Indici di Miscela (IM) ed alla loro distribuzione percentuale in termini di rapporto con il Valore Limite di 1 (Tab. IV).

Discussione

Le concentrazioni medie delle polveri sia totali che respirabili sono risultate ampiamente inferiori ai rispettivi TLV-TWA (Tab. I). Fra i GOE individuati quello degli addetti alla fresatura ha evidenziato valori di concentrazione delle polveri totali (1,12 mg/m³), circa tre-quattro volte più elevati rispetto a quelli dei cardatori e smerigliatori

Tabella I. Concentrazioni di polveri totali e polveri respirabili (concentrazioni in mg/m³)

GOE	Elaborato	Polveri totali TLV-TWA 10 mg/m ³	Polveri respirabili TLV-TWA 3 mg/m ³
Smerigliatura (8 addetti)	Media aritmetica	0,29	0,21
	Media geometrica	0,28	0,19
	DGS	1,45	1,67
Cardatura (3 addetti)	Media aritmetica	0,28	0,15
	Media geometrica	0,28	0,15
	DGS	1,15	1,08
Fresatura (6 addetti)	Media aritmetica	1,12	0,51
	Media geometrica	0,87	0,43
	DGS	2,08	2,15

Range concentrazioni (mg/m³) - Polveri totali: 0,32 ÷ 3,15; Polveri Respirabili: 0,18 ÷ 0,74

Tabella II. GOE 1 Addetti Incollaggio - Concentrazioni di solventi (mg/m³)

Sostanza	M arit	M geom	DGS	TLV-TWA
acetone	49,88	16,70	6,12	1187
pentano	3,84	0,46	6,97	1770
2-met.pentano	27,01	6,02	9,82	3500
MEK	13,85	3,77	6,80	590
2-met.pentano	10,31	3,14	7,79	3500
etilacetato	93,10	43,51	4,62	1440
cicloesano	173,96	57,20	6,20	344
n-eptano	11,05	3,14	9,38	1640
toluene	3,53	0,96	4,85	75
n-esano	10,38	5,14	4,66	176
tetracloroetilene	0,95	0,17	10,26	170

Tabella III. GOE 2 Addetti altre attività - Concentrazioni di solventi (mg/m³)

Sostanza	M arit	M geom	DGS	TLV-TWA
acetone	43,62	7,40	7,30	1187
pentano	1,01	0,54	5,09	1770
2-met.pentano	18,63	7,70	4,78	3500
MEK	7,90	2,33	4,55	590
2-met.pentano	10,95	4,35	4,99	3500
etilacetato	26,24	7,14	5,51	1440
cicloesano	68,80	6,59	12,73	344
n-eptano	19,21	4,12	10,61	1640
toluene	3,27	1,20	3,74	75
n-esano	4,24	1,72	4,40	176
tetracloroetilene	0,60	0,07	11,57	170

Tabella IV. Distribuzione % Indici di Miscela per GOE 1 e GOE 2

GOE	%< 0,1 n° mis	%<0,5 n° mis	%<1 n° mis	%>1 n° mis	%>2 n° mis
Addetti incollaggio	16,6	55,5	72,1	-	-
	3	10	13	3	2
Addetti altre attività	56,6	76,0	86,4	-	-
	38	51	58	8	1

(0,28 e 0,29 mg/m³); considerazioni analoghe possono essere svolte per quanto riguarda le polveri respirabili. Un'osservazione deducibile dalla comparazione di questi dati è che l'attività di fresatura aerodisperde un'elevata concentrazione di polveri appartenenti alla frazione respirabile, circa un sesto del TLV-TWA, e quindi, considerata la classificazione tossicologica della polvere di cuoio, è auspicabile un approfondimento da parte dei MC e dei Tossicologi circa la rappresentatività di un TLV-TWA basato solo su una determinazione ponderale.

Per quanto riguarda la rappresentatività dei risultati in termini di GOE si può ritenere che per gli addetti alla fresatura la variabilità dei dati (DGS 2,08 per le polveri totali e 2,15 per le respirabili) è al limite per la conferma dell'omogeneità del GOE (DGS 2,00 = bassa variabilità = GOE confermato); le DGS dei dati relativi ai GOE "smerigliatori" e "cardatori" confermano l'omogeneità dei GOE. In sintesi i singoli GOE ipotizzati relativamente all'esposizione a polveri di cuoio (smerigliatori, cardatori, fresatori) sono confermati trasversalmente all'interno delle 9 Aziende oggetto dello studio.

Le concentrazioni medie dei singoli solventi aerodispersi sono risultate tutte inferiori ai rispettivi TLV-TWA sia per il GOE 1 (addetti all'incollaggio, Tab. II) che per il GOE 2 (addetti ad altre attività, Tab. III). Per entrambe i GOE i valori delle DGS dei singoli solventi evidenziano un'elevata variabilità tipica di situazioni complesse quali quelle delle piccole-medie Aziende (composizione delle miscele di solventi nei prodotti, struttura dell'ambiente di lavoro, effi-

cienza/efficacia dei sistemi di prevenzione impiantistica, attività insita nelle mansioni, ecc.).

Dai risultati emerge che per gli addetti all'incollaggio gli IM (Tab. IV) risultano per il 72,1% inferiori al TLV-TWA e solo il 16,6% inferiore ad 1/10. Per gli addetti ad altre attività l'86,4% dei degli IM risultano inferiori al TLV-TWA e quelli inferiori ad 1/10 salgono al 56,6%.

Per il GOE 1, addetti all'incollaggio, in 11 Aziende su 13 il cicloesano è risultato il solvente critico per eccellenza con rilevanza sul calcolo dell'IM; anche per il GOE 2, addetti ad altre attività, in alcune Aziende il cicloesano si è rivelato il solvente critico per eccellenza (9 valori su 67) con rilevanza sul calcolo dell'IM che raggiunge valori superiori al TLV-TWA.

In 3 Aziende su 13 sono state rilevate concentrazioni di cicloesano ampiamente superiori al rispettivo TLV-TWA per cui diventa fondamentale, ai fini della prevenzione, mantenere sotto controllo la concentrazione dei solventi in generale e del cicloesano in particolare per evitarne la diffusione ambientale ed il relativo interessamento di altri GOE potenzialmente non esposti a solventi (smerigliatori, cardatori, fresatori).

Nell'ambito del comparto le aziende con elevati livelli d'esposizione potrebbero individuare le misure di contenimento da adottare sull'esempio di quelle in cui il rischio risulta sotto controllo.

In termini di "fattibilità tecnologica", sebbene i dati emersi da questo studio andrebbero confermati con ulteriori dati in termini di rappresentatività, a scopo orientativo potrebbe essere adottato un valore di "TLV tecnico" sulla base dei risultati ottenuti dalle Aziende in cui il rischio risulta sotto controllo.

Bibliografia

- 1) EN 689/95: Workplace atmospheres - Guidance for the assessment of exposure by inhalation to chemical agents for comparison with limit values and measurement strategy.
- 2) EN 482/06: Workplace atmospheres - General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents (in revision by CEN-TC 137)
- 3) EN 481/93: Workplace atmospheres - Size fraction definitions for measurement of airborne particles.
- 4) EN 838/95: Workplace atmospheres - Diffusive samplers for the determination of gases and vapours -Requirements and test methods.
- 5) EN1232/97: Workplace atmospheres - Pumps for personal sampling of chemical agents - Requirements and test methods.
- 6) EN13205/01: Workplace atmospheres - Assessment of performance of instruments for measurement of airborne particle concentrations.
- 7) Guide Operative di Igiene Industriale. Strategia di Controllo dei Fattori di Rischio Chimici negli Ambienti di Lavoro. Associazione Italiana degli Igienisti Industriali; Milano. (1990).
- 8) Leidel NA, Busch KA, Linch JR. Occupational Exposure Sampling Strategy Manual. NIOSH 77-173. National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, USA (1977).
- 9) ISO/FDIS 16200-2 Workplace air quality - Sampling and analysis of volatile organic compounds by solvent desorption/gas chromatography - Part 2: Diffusive sampling method.