

Vito Foà<sup>1</sup>, Irene Martinotti<sup>1,2</sup>

## Attività calzaturiera, solventi ed effetti sulla salute

<sup>1</sup> Centro di Riferimento PPTP Clinica del Lavoro «Luigi Devoto», e Fondazione (I.R.C.C.S.) «Ospedale Maggiore Policlinico, Mangiagalli e Regina Elena» e Università degli Studi, Milano

<sup>2</sup> Divisione Tossicologica CIMAL (DITOC), Centro Italiano Medicina Ambiente Lavoro, Milano

**RIASSUNTO.** L'esposizione a solventi organici nell'industria calzaturiera è legata all'impiego di colle per fare aderire tra loro le parti della scarpa.

Il benzene è stato il primo solvente utilizzato nelle fabbriche di scarpe fino alla prova della sua capacità di causare la leucemia. La dimostrazione che l'esposizione a n-esano è connessa al manifestarsi di polineuropatia distale ha limitato l'uso di questa sostanza. I risultati degli studi di neurotossicologia condotti su lavoratori esposti a diverse miscele di solventi organici ha indirizzato verso una progressiva riduzione della dispersione in aria di queste sostanze chimiche.

Oggi l'esposizione a solventi nei luoghi di lavoro è regolata da valori limite di esposizione basati sul mantenimento della salute. Uno degli aspetti di maggiore rilievo per la medicina del lavoro è verificare che tali livelli di esposizione siano davvero di protezione della salute anche per i lavoratori ipersuscettibili.

**Parole chiave:** attività calzaturiera, solventi, salute.

**ABSTRACT.** *SHOE FACTORY WORKERS, SOLVENTS AND HEALTH EFFECTS. Exposure to organic solvents in footwear manufacturing industry came from the glues used adhering the shoe parts to each other.*

*Benzene was the first solvent used in shoe factories until the evidence of its capacity to cause leukaemia. Then, the demonstration that exposure to n-hexane was related to distal polyneuropathy limited the use of this substance. After that, results of neurotoxicological studies conducted on workers exposed to different mixtures of organic solvents make necessary prevention measure directed to a progressive reduction of air dispersion of these chemicals.*

*Today exposure to solvents in workplaces is regulated by health based exposure limit values that should warranty absence of central nervous system effects. One of the most important rules of occupational medicine is verify that these exposure levels are really health protective also for workers with increased susceptibility.*

**Key words:** shoe factory, solvent, health.

### Introduzione

Nell'industria calzaturiera la funzione dei solventi è quella di consentire la distribuzione uniforme della resina collante (mastice) e quindi l'evaporazione, più o meno rapida, per permettere la perfetta adesione tra le parti da incollare. La scelta dei solventi ad alta volatilità consente di accelerare la fase di incollaggio. È quest'ultima caratteristica, insieme al basso costo ed alla facile reperibilità sul mercato, che ha indotto ad utilizzare in produzione, nei decenni ormai lontani, sostanze che si sono dimostrate capaci di provocare gravi patologie nell'uomo (1).

### Cenni storici

Il benzene è stato il primo solvente organico utilizzato per diluire collanti e, come è noto, ha provocato l'insorgenza di emopatie tra i lavoratori dell'industria rotocalografica e specialmente della industria calzaturiera: negli anni 1960-67 nella provincia di Milano e 1960-65 in quella di Pavia, l'INAIL indennizzò 83 casi in ognuna delle due province di cui 33 mortali per leucemia o anemia aplastica (2). La leucemia da benzene osservata era prevalentemente di tipo acuto, emocitoblastica o mieloblastica e molto spesso si instaurava in soggetti affetti da anemia iporigenerativa da benzene o da pancitopenia. Oggi vi sono evidenze che mostrano come anche la leucemia linfatica acuta, e forse quella cronica, possa insorgere in esposti a benzene aerodisperso seppure in concentrazioni più basse.

L'importanza della patologia indotta da benzene, la sua diffusione e l'elevata letalità, portò all'abolizione, per legge, dell'uso del benzene nei solventi e la limitazione dell'uso del toluene negli stessi al 5% (Legge 5/3/1963, n° 245).

In concomitanza con l'abolizione del benzene nei solventi comparve, specie negli operatori dell'industria della calzatura, un quadro clinico caratterizzato da polineuropatia motoria di tipo flaccido, bilaterale, che colpiva in prevalenza i nervi distali.

La somiglianza del quadro clinico con quanto osservato nei soggetti andati incontro a "ginger paralysis", ad intossicazione da apiolo ed a quanto si era sviluppato nel-

l'intossicazione collettiva da olio alimentare adulterato in Marocco a metà degli anni '50, portava a ritenere che quanto osservato fosse conseguente ad una intossicazione da triortocresil fosfato (TOCP), plastificante utilizzato nelle pelli sintetiche. Nel 1968 un intero Congresso Nazionale della Società Italiana di Medicina del Lavoro fu incentrato sulla possibilità che nell'industria della calzatura potesse rendersi disponibile per essere assunto dall'uomo TOCP, per via cutanea ed inalatoria, in quantità sufficiente da determinare l'insorgenza delle neuropatie osservate nei lavoratori di questo comparto produttivo.

Tuttavia, la comparsa dello stesso tipo di neuropatia periferica in Giappone in operai dell'industria farmaceutica esposti per via inalatoria al solo n-esano e la conferma sperimentale in ratti, sempre ad opera di autori giapponesi, della capacità neurotossica dell'esano, confermata anche da studi francesi, orientò l'attenzione dei ricercatori allo studio di questo idrocarburo alifatico saturo come possibile causa eziopatogenetica delle neuropatie osservate nell'uomo, malgrado alcune discrepanze tra i risultati degli studi sperimentali.

A metà degli anni '70 divenne più forte l'evidenza che l'n-esano fosse il responsabile dell'effetto neurotossico osservato grazie agli studi sperimentali di Schaumburg e Spencer (3) e di Di Vincenzo e coll. (4), che isolarono un metabolita, il 2,5-esandione, comune sia all'n-esano che al metil-n-butilchetone, in grado di provocare sperimentalmente la neuropatia periferica, che pertanto venne etichettata come "da 2,5-esandione" (gamma-dichetoni).

Intanto nell'industria della pelletteria, ove venivano utilizzati mastici diluiti in n-esano, la neuropatia periferica aveva colpito in tutta Italia centinaia di lavoratori, in gran prevalenza di giovane età e sesso femminile; iniziarono così gli interventi di prevenzione con la limitazione dell'uso di questo solvente, l'applicazione di sistemi di aspirazione efficienti, ed il monitoraggio biologico con la quantificazione nelle urine del 2,5-esandione.

### Lo scenario attuale

Ma quale è la situazione oggi, quali solventi vengono utilizzati? L'ISPESL (5) ha preparato un profilo di rischio di comparto dal quale si ricava la tipologia di adesivi attualmente in uso nel settore calzaturiero (Tabella I).

Sotto l'aspetto della composizione, questi adesivi hanno le seguenti caratteristiche:

- Possono contenere n-esano con percentuali variabili da 2,5 a 4,5%
- Possono contenere isoesano con percentuali comprese da 10% a 80%
- Possono contenere cicloesano in percentuale fino al 50%
- Possono contenere etilacetato in percentuali variabili dal 2,5 all'80%
- Possono contenere acetone in percentuale dal 2,5 al 15%
- Possono contenere toluene in percentuale massima del 2,5%
- Possono contenere dicloropropano in piccole percentuali.

Per quasi tutti i solventi organici, l'Unione Europea ha adottato e proposto valori limite di esposizione indicativi "health based" a protezione dei lavoratori (Direttive 2006/15/CE, 2000/39/CE e 2009/161/EU) e per altri ha chiesto allo Scientific Committee on Occupational Exposure Limits (SCOEL) un parere basato sulle migliori evidenze esistenti.

Se questa è la situazione, possiamo attenderci, oltre a fenomeni irritativi sulle mucose visibili e sulla cute non protetta, possibili effetti "sottili" per l'esposizione a solventi organici. Infatti, questi, grazie alle loro caratteristiche fisico-chimiche (non polarità, lipofilia e liposolubilità delle loro molecole etc.) sono in grado di superare facilmente la barriera emato-encefalica ed agire sul Sistema

**Tabella I. Tipologia di adesivi, loro composizione ed utilizzo attuale nelle attività calzaturiere**

Tipo di adesivo	Natura della Fase Solida	Natura della Fase Liquida	Settore applicativo
A base di gomma naturale	gomma naturale (poli-isoprene)	esano tecnico sempre più sostituito da isoesano in miscela con idrocarburi alifatici bassobollenti	assemblaggio fodera ripiegatura bordatura incollaggio della fodera alla tomaia incollaggio sottopiedi
A base di neoprene	neoprene (policloroprene) + promotori (resine fenoliche modificate o terpenfenoliche o cumaroliche) + (eventualmente) ossidi metallici e cariche inerti	isoesano, acetato di etile, metiletilchetone, cicloesano, distillati di petrolio, eptano tecnico, esano tecnico.	incollaggio soles incollaggio tacchi preparazione fondo incollaggio guardolo incollaggio bordo incollaggio sottopiedi
A base di poliuretani	elastomeri poliuretani termoplastici	acetone o metil-etilchetone da soli o in miscela con esteri (normalmente acetato di etile)	incollaggio suola
Hot melts (adesivi termofusibili)	poliammidi di acidi grassi naturali oppure poliesteri (da acido tereftalico + glicoli a catena lunga)	non sono presenti solventi (si tratta di adesivi al 100% di solido)	assemblaggio tomaia ripiegatura tomaia applicazione puntali
Adesivi all'acqua	gomma naturale o sintetica	acqua	

Da: ISPESL. Profili di rischio di comparto - Settore calzaturiero

Nervoso Centrale (SNC) inducendo nel soggetto esposto effetti neuro-comportamentali, in particolare alterando le funzioni psicomotorie ed i tempi di reazione.

Bisogna subito dire che i Comitati Scientifici, sia dell'Unione Europea che quelli dei singoli Stati dell'Unione ed anche l'ACGIH negli Stati Uniti, tengono ben conto, nel suggerire limiti numerici di esposizione, delle risultanze degli studi neurocomportamentali eseguiti in tutto il mondo negli ultimi 20-30 anni, cosicché si deve ritenere che non ci si debbano attendere effetti sul SNC per esposizioni a solventi a livelli inferiori ai rispettivi valori limite di esposizione.

Sarà tuttavia l'attività di sorveglianza sanitaria, a cura del medico competente, a verificare l'esattezza di questo assunto, particolarmente nell'ipotesi dell'esistenza di soggetti ipersuscettibili.

---

## Bibliografia

- 1) Agostini R, Bernardinelli L, Borlini F, Comelli M, Faravalli P, Saretto G. Indagini sulla situazione ambientale esistente in 87 fabbriche calzaturiere di Vigevano interessanti 5056 operai. *Medicina dei lavoratori*. 1986; 1: 160.
- 2) Vigliani EC, Forni A. Benzene and leukemia. *Environ Res* 1976; 11(1): 122-7.
- 3) Spencer PS, Schaumburg HH. Experimental neuropathy produced by 2,5-hexanedione—a major metabolite of the neurotoxic industrial solvent methyl n-butyl ketone. *J Neurol Neurosurg Psychiatry* 1975; 38(8):771-5.
- 4) Di Vincenzo GD, Hamilton ML, Kaplan CJ, Dedinas J. Metabolic fate and disposition of <sup>14</sup>C-labeled methyl n-butyl ketone in the rat. *Toxicol Appl Pharmacol*. 1977; 41(3): 547-60.
- 5) ISPESL. Profili di rischio di comparto - Settore calzaturiero ([http://www.ispesl.it/profili\\_di\\_rischio/\\_calzaturiero/index.htm](http://www.ispesl.it/profili_di_rischio/_calzaturiero/index.htm))

**Richiesta estratti:** Vito Foà, Via P. Castaldi, 8 - 20124 Milano, Italy - Phone: +39 02 29008031, E-mail: [vito.foa@alice.it](mailto:vito.foa@alice.it)