

D.M. Cavallo¹, A. Cattaneo²

Monitoraggio ambientale e biologico nell'industria galvanica

¹ Dipartimento di Scienza ed Alta Tecnologia, Università degli Studi dell'Insubria, Como

² Dipartimento di Medicina Preventiva e di Comunità, Università degli Studi di Milano

RIASSUNTO. L'ambiente di lavoro nell'industria galvanica è caratterizzato da una molteplicità di agenti di rischio chimico utilizzati nel ciclo produttivo. Il presente contributo si propone di presentare una breve rassegna dell'evoluzione delle strategie e dei metodi di valutazione dell'esposizione a cromo e nichel, mediante monitoraggio ambientale e biologico.

Parole chiave: cromo, nichel, esposizione occupazionale, concentrazioni atmosferiche, monitoraggio biologico.

ABSTRACT. ENVIRONMENTAL AND BIOLOGICAL MONITORING IN THE PLATING INDUSTRY. The work environment in the electroplating industry is characterized by a large amount of chemical substances used in the production process. The present work is a brief review of the time evolution of methods and strategies for the assessment of exposures to chromium and nickel by means of environmental and biological monitoring.

Key words: chromium, nickel, occupational exposure, airborne concentrations, biological monitoring.

Introduzione

Nell'ambiente di lavoro di un'industria galvanica è possibile la formazione di aerosol contenenti una vasta gamma di sostanze chimiche portate in atmosfera dallo svilupparsi di nebbie, vapori e gas d'elettrodo durante le diverse fasi del ciclo produttivo. Si tratta principalmente di misti basici provenienti dallo sgrassaggio alcalino dei pezzi, misti acidi generati dal decapaggio delle superfici metalliche, metalli quali nichel, cromo, zinco e cobalto, cianuri, solventi clorurati e sostanze organiche da bagni utilizzati a temperature superiori a quella ambiente. Inoltre, gli impianti di trattamento delle acque di lavaggio possono prevedere, prima della filtrazione o dello scambio ionico, stadi di abbattimento chimico con sostanze concentrate ossidanti e riducenti, acide e basiche. Contaminazioni atmosferiche di minor entità possono anche derivare dallo stoccaggio dei rifiuti, oltre che dal risollevarsi delle polveri depositate sulle superfici dei reparti di trattamento galvanico.

L'applicazione della vigente legislazione in materia di salute e sicurezza (D.Lgs. 81/2008) negli ambienti di lavoro del comparto galvanico rende particolarmente articolata la valutazione del rischio chimico (ex D.Lgs. 25/02) e cancerogeno (ex D.Lgs. 66/00), data la molteplicità delle sostanze presenti. A questo proposito, occorre dare una stima la più precisa possibile dell'esposizione occupazionale. Tale stima non può fare a meno di misure dell'esposizione mediante monitoraggio ambientale e biologico, anche allo scopo di prevenire patologie neoplastiche ed effetti derivanti da intossicazioni croniche da metalli, oltre che controllare l'efficienza delle intraprese misure di gestione del rischio.

Le patologie di tipo allergico come dermatiti, riniti, congiuntiviti o asma bronchiale erano più facilmente riscontrabili in passato a causa degli alti valori di esposizione correlati a tecnologie produttive ormai obsolete. Tali effetti erano probabilmente correlati non solo all'esposizione a metalli ma anche alla compresenza di questi con altri agenti di rischio quali nebbie acide, gas d'elettrodo e particolato aerodisperso. Poiché nel comparto galvanico i lavoratori sono contemporaneamente esposti a numerosi agenti chimici, caratterizzati anche da molteplici effetti avversi per la salute umana, occorre valutare attentamente

possibili effetti aggregati, additivi o sinergici, specialmente nel caso di sostanze con nota tossicità sui medesimi organi bersaglio.

L'evoluzione impiantistica e delle misure di gestione del rischio implementate nell'ultimo ventennio grazie all'impiego delle cosiddette BAT e relativo BREF nel settore dei trattamenti galvanici, ha sensibilmente migliorato l'entità degli impatti su ambientali e salute dei lavoratori. A titolo di esempio i sistemi di aspirazione localizzata sui bagni galvanici, una buona ventilazione generale dell'ambiente di lavoro con adeguato apporto di aria primaria, la copertura delle vasche, l'utilizzo di palline galleggianti o sostanze antinebbia, la pulizia periodica delle attrezzature e delle superfici, hanno contribuito a migliorare in modo rilevante la qualità dell'ambiente di lavoro, generalmente caratterizzato, tra l'altro, da un microclima caldo-umido d'estate e freddo-umido nella stagione invernale.

Ad esemplificare questa evoluzione temporale, se per il cromo esavalente i migliori valori medi riscontrati in passato erano compresi tra 100 e 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ negli ultimi anni valutazioni dell'esposizione personale a cromo aerodisperso attestano livelli intorno ai 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nei pressi delle vasche di cromatura e di circa 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ al centro dell'area di lavoro; questi livelli salgono a circa 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nelle immediate vicinanze delle vasche durante l'estrazione dei pezzi o il controllo della qualità del deposito (1).

Il progressivo abbandono delle procedure di pulizia manuale dei particolari metallici a vantaggio di tecniche meccanizzate segregabili ha inoltre ridotto anche l'esposizione a particolato metallico e silicico.

L'evoluzione tecnologica stimolata dalle nuove legislazioni in materia di sostanze chimiche (REACH e CLP) sta indirizzando gli operatori del settore dei trattamenti di superficie ad intensificare ulteriormente gli sforzi già intrapresi in materia di sicurezza e controllo del rischio chimico mediante riduzione delle sostanze chimiche pericolose o eliminazione delle stesse dai processi produttivi e, ove non possibile, mitigare l'esposizione mediante adozione di sistemi di dosaggio e travaso automatizzati, cicli segregati in tunnel aspirati, messa a punto di anodi modificati, o, più radicalmente, esplorando nuove tecnologie chimiche o fisiche per la modificazione delle caratteristiche superficiali dei manufatti.

Tuttavia, le innovazioni emergenti nel campo dei trattamenti non riguarderanno ragionevolmente i settori tradizionali. Le applicazioni di nichel e cromo su materiali ferrosi da solvente acquoso tenderanno plausibilmente a ridursi ai soli ambiti in cui sono impiegati per scopi tecnici strategici non rimpiazzabili (settore navale) mentre in altre applicazioni (oggetti di piccole dimensioni) possono essere ottenuti depositi con livelli prestazionali ugualmente elevati mediante tecniche in vuoto tipo PVD e CVD. Il settore della zincatura su materiali ferrosi è meno interessato da questi pressanti aspetti di evoluzione del ciclo tecnologico data la bassa tossicità del metallo, soprattutto se si riuscirà a sostituire completamente il Cr sia esavalente che trivalente dallo stadio di passivazione finale. La deposizione elettrolitica di metalli sta invece sperimentando la nuova strada dei solventi ionici a temperatura ambiente (es. miscela eutettica di cloruro di colina-urea 1:2moli) special-

mente per la deposizione di alcuni metalli anfoteri e leggeri (Al, Mg e Ti) molto appetibili nel campo delle alte tecnologie e non depositabili da soluzioni acquose. Troveranno infine ampie possibilità di sviluppo futuro i rivestimenti nanocompositi e nanostrutturati ad alte prestazioni, preminentemente per quanto riguarda la deposizione su materiali plastici o in fibra di carbonio, come pure altre tecniche di deposizione come PECVD, sputtering e plasma grafting che porteranno a nuove combinazioni di materiali strutturali/funzionali. Queste nuove tecnologie lasciano intravedere promettenti sviluppi sia dal punto di vista tecnologico che della sostituzione di importanti agenti di rischio negli ambienti di lavoro ma, al contempo, introducono alcuni nuovi aspetti da considerare attentamente nella valutazione del rischio, come quelli relativi alle nanoparticelle.

Monitoraggio ambientale

Il monitoraggio ambientale per la determinazione del cromo e del nichel aerodispersi è stato storicamente eseguito raccogliendo su filtro gli aerosol di particelle solide e liquide che si disperdono nell'aria ambiente. Sebbene la determinazione dell'esposizione mediante campionamento personale sia da privilegiare (2), la maggior parte degli studi di esposizione nel comparto galvanico, specialmente i più datati, sono stati eseguiti mediante campionamenti d'area (in postazione fissa). Le ricerche degli ultimi anni sono invece state eseguite mediante valutazione dell'esposizione personale (in zona respiratoria) e con tempi di campionamento comprendenti l'intero turno lavorativo (3, 4).

La frazione dimensionale delle particelle aerodisperse di principale interesse per il monitoraggio ambientale dell'esposizione a cromo e nickel, nelle loro diverse forme, è quella inalabile, approssimabile in prima istanza alle polveri totali sospese (PTS).

La determinazione dei composti del cromo e del nichel generalmente prevede l'analisi delle forme solubili e insolubili, data la differente tossicità e, conseguentemente, i diversi limiti di esposizione che caratterizzano questi composti in funzione della loro solubilità. La frazione solubile ed insolubile dei composti del Cr e del Ni sono separabili grazie ad un lavaggio del filtro con acqua (o soluzioni acquose) sotto agitazione meccanica. La parte estratta in soluzione acquosa è stata generalmente utilizzata per la determinazione del Cr e del Ni totale solubile mediante analisi in spettroscopia di assorbimento atomico. Le concentrazioni del Cr(VI) solubile possono essere selettivamente determinate per via colorimetrica in spettroscopia UV-visibile, come peraltro indicato nel metodo NIOSH 7600 (5), facendo preliminarmente reagire un'aliquota della soluzione acquosa con 1,5 difenilcarbazide a formare un complesso salino (Cr-difenilcarbazono) di color magenta. In alternativa possono essere effettuate determinazioni in cromatografia ionica (6,7). L'analisi quantitativa elementare del Cr e Ni insolubile è infine tendenzialmente eseguita mediante tecniche spettrometriche di assorbimento atomico e spettroscopia di emissione atomica (ICP-AES) previa dissoluzione delle polveri residue mediante attacco acido (acido fluoridrico e nitrico) o basico (3% Na_2CO_3 -2%NaOH).

Criticità

Per quanto concerne la strategia di campionamento, si rammenta che sono preferibili campionamenti di polveri e mist inalabili che abbiano una lunga durata (almeno quattro ore durante le attività di cromatura) per caratterizzare con una buona rappresentatività le esposizioni medie-ponderate nelle 8 ore lavorative. È inoltre consigliabile eseguire un campionamento in postazione fissa all'esterno dell'ambiente di lavoro (piazzale dello stabilimento), da adottare come riferimento di eventuale contaminazione ubiquitaria (concentrazione di "fondo") (1). È inoltre preferibile integrare il monitoraggio ambientale andrebbe con contestuali misurazioni dell'esposizione a Cr e Ni nei fluidi biologici.

Il monitoraggio biologico permette infatti di valutare anche l'eventuale contributo dell'assorbimento per via dermica sulla dose. Inoltre, nel caso del Cr, la determinazione di quello con stato di ossidazione VI (nelle forme solubili ed insolubili) è l'unico approccio utile alla valutazione del rischio in quanto i composti contenenti Cr(VI) sono quelli caratterizzati dalla maggior tossicità. Eventuali indagini di Cr totale possono solo avere valenza di screening preliminare propedeutico alla definizione della migliore strategia di monitoraggio.

Anche l'attività di campionamento va impostata tenendo conto di alcuni punti critici, specialmente per quanto concerne la determinazione del Cr, di seguito elencati:

- Alcuni tipi di filtro (esteri di cellulosa e filtri in fibra di vetro) possono facilitare la riduzione del Cr(VI) dopo il campionamento. Vanno quindi evitati al fine di non sottostimare il rischio. Alcune tipologie di filtri in PVC hanno mostrato lo stesso effetto ed andrebbero quindi adeguatamente testati prima dell'utilizzo. Filtri in PTFE, quarzo, PVF e PVC appaiono invece generalmente adeguati (8). La riduzione del Cr(VI) a Cr(III) può anche avvenire sul filtro in seguito alla reazione con altre sostanze presenti nell'ambiente di lavoro (metalli, composti organici). Nel caso dell'industria galvanica, questo processo può divenire particolarmente rilevante in quanto le reazioni di riduzione del Cr(VI) su campioni di mist cromico sono particolarmente favorite dall'ambiente acido (8).
- Nella letteratura scientifica sono inoltre riportate significative perdite di Cr(VI) per deposizione superficiale sulle pareti interne del preselettore durante il campionamento (3), è pertanto assolutamente importante eseguire la successiva estrazione di Cr e Ni non solo trattando il filtro ma anche il portafiltro utilizzato per il campionamento.
- Si rileva inoltre l'importanza di conservazione i campioni in condizioni ottimali tali da non permettere fenomeni di ossidazione spontanea (Vademecum) e di analizzare i filtri in tempi il più possibile ravvicinati al campionamento per minimizzare l'effetto delle potenziali reazioni chimiche post-campionamento. In questo caso alcuni autori consigliano di impregnare il filtro con soluzioni alcaline (NaOH), lasciando asciugare il filtro stesso prima delle attività di campionamento (8). Anche la preparazione del campione può comportare reazioni di ossido-riduzione che coinvolgono Cr(III), Cr(VI)

e Cr(VI), in funzione del pH della soluzione utilizzata per l'estrazione. L'ossidazione del Cr(III), ad esempio, può essere prevenuta aggiungendo alla soluzione dell'idrossido di Mg al fine di formare un precipitato stabile (9). Per quanto concerne l'estrazione del Cr(VI), sono stati utilizzati acqua ultrapura, acido solforico 0,5 M, soluzioni di acetato di sodio e carbonato di sodio. Nessuna di queste soluzioni di estrazione è risultata sufficientemente efficiente in termini di percentuali di recupero, per cui sono state proposte alternative (tamponi solfato di ammonio/idrossido di ammonio) ancora da valutare.

Studi recenti e prospettive

Gli studi più recenti sull'esposizione occupazionale nell'industria galvanica sono generalmente condotti con campionamenti personali attivi su filtri preventivamente impregnati con una soluzione alcalina al fine di stabilizzare, come già detto, il cromo nella sua forma esavalente. Dopo il campionamento, i filtri sono trattati con soluzioni alcaline, l'estratto è eluito per analisi in cromatografia a scambio ionico e l'eluato è sottoposto a reazione post column con difenilcarbazide e successiva determinazione con spettrofotometria di assorbimento nel visibile (10,4), sulla base dei metodi NIOSH 7605 e OSHA ID 215 (7,9).

L'utilizzo della tecnica ICP-MS, previa separazione delle specie con diverso grado di ossidazione, offre la possibilità di raggiungere limiti di rilevabilità molto bassi, molto utili per caratterizzare al meglio esposizioni a bassi livelli di Cr e Ni e nel caso in cui i limiti di esposizione si riducano ulteriormente nel tempo. Questa tecnica, pur essendo molto promettente quale strumento di approfondimento e ricerca avanzata, non sembra ancora applicabile ad analisi di routine negli ambienti di lavoro, per i costi nettamente superiori rispetto alle tecniche tradizionali (8).

Monitoraggio biologico

Migliori condizioni dell'ambiente di lavoro, procedure innovate e buone pratiche di igiene industriale hanno minimizzato l'esposizione alle sostanze pericolose, principalmente metalli tossici, negli ambienti galvanici e portato ad una netta diminuzione delle patologie correlate come tracheobronchiti, asma, polmonite. Tuttavia l'esposizione cronica alle basse dosi possono portare nel tempo agli insidiosi effetti che culminano con le neoplasie e per questo il rilevamento precoce di danni biologici è il nuovo target della tossicologia industriale. Trovare bio-marcatore efficaci a rappresentare la dose assorbita dagli esposti ai metalli e alle specie di cromo (e nichel) in particolare è altamente strategico per valutare il vero rischio relativo al suo assorbimento da parte dei lavoratori e giungere alla "valutazione attuale dell'esposizione alla sostanza" già richiesto al datore di lavoro ex art.63 del D.Lgs. 626/94, fondamentale oggi per la valutazione del rischio alle basse dosi. Grazie agli sviluppi degli ultimi anni oggi abbiamo a disposizione una più ampia serie di matrici biologiche dove ricercare nuovi indicatori di effetto e di dose da affiancare al monitoraggio ambientale e personale per aggiungere informa-

zioni alla catena esposizione-dose-effetto che vede coinvolti igienisti, tossicologi e medici del lavoro uniti nella sorveglianza sanitaria e nel supporto allo sviluppo di tecnologie più sostenibili.

Le principali vie di esposizione, assunzione e danno biologico relativamente al Cr sono la via inalatoria ed il tratto respiratorio, sede di sviluppo di riniti, asma e cancro polmonare per gli esposti a tale metallo; per questa via esso passa facilmente nel flusso sanguigno principalmente nella forma esavalente altamente solubile andando a concentrarsi negli eritrociti, mentre le specie trivalenti possono passare nel plasma se solubili o rimanere nel tratto respiratorio con quelle meno solubili, incapaci di penetrare la parete arteriosa. La frazione trivalente nel plasma può legarsi a varie proteine come la transferrina. Sebbene il meccanismo di tossicità del Cr(VI) non sia del tutto chiarito risulta assai più tossico del Cr(III) per la sua capacità di penetrare la barriera cellulare per poi venire ridotto nelle sue forme Cr(V) e Cr(IV) instabili e Cr(III) altamente stabile che sono le vere responsabili delle successive interazioni con le macromolecole di proteine e DNA nei confronti delle quali invece il Cr(VI) ha bassa reattività. Esso può invece legarsi all'emoglobina.

È stato recentemente dimostrato che l'esalato respiratorio, raccolto in modo non invasivo e condensato a -5°C è una nuova promettente matrice biologica per ricercare al suo interno livelli di specie chimiche possibili indicatori di dose e di effetto per l'esposizione umana a metalli inalati.

Nel caso del Cromo nell'esalato (EBC-Cr) si sono trovate correlazioni con le concentrazioni di Cr solubile ed insolubile nell'aria ambiente, con bio-marcatori di stress ossidativo al suo interno e col contenuto di Cr in tessuto polmonare di pazienti affetti da tumore al polmone.

Per il settore galvanico in particolare studi recenti hanno permesso di correlare il cromo misurato nell'esalato (EBC-Cr) e nelle urine (Cr-U) con i livelli riscontrati negli eritrociti e nel plasma degli stessi addetti al reparto di cromatura (11).

Si è ritrovato che EBC-Cr and EBC-Cr(VI) sono strettamente correlati sia ad inizio che a fine turno per gli esposti a nebbie contenenti acido cromatico; interessante è però che il Cromo totale nell'espilato EBC-Cr si può considerare un valido bio-marcatore di esposizione locale a Cromo esavalente senza la necessità di ricercare il cromo esavalente EBC-Cr(VI) che richiede una procedura più sofisticata. Mentre la misura di EBC-Cr si ottiene mediante ETAAS o ICP-MS relativamente semplice e valida anche per analisi dopo 36 ore dall'ultima esposizione, la determinazione di EBC-Cr(VI) dava luogo a molti campioni con livelli di concentrazione non rilevabili, soprattutto dopo le 36 ore. Il persistere di valori misurabili di EBC-Cr(VI) oltre le 36 ore ha portato inoltre ad ipotizzare in quei soggetti una ridotta capacità di riduzione della forma esavalente, situazione che potrebbe portare quei soggetti ad una tendenza all'accumulo di specie di cromo in alcune aree polmonari correlabili ai tessuti in malati di cancro polmonare.

Dal confronto tra il cromo intra-eritrocitario Cr-RBC e quello plasmatico Cr-P immediatamente dopo il turno di lavoro e dopo le 36 ore emerge che la clearance di Cr(III) via plasma è il processo cinetico più veloce ma se si cerca di correlare i valori nel sangue al crescere di quelli nelle urine si rileva un ritardo significativo nei reciproci andamenti, segno che altri tessuti prendono parte alle complesse cinetiche di escrezione del Cromo. Cr-U ad inizio turno si trova strettamente correlato ai valori di Cr-P che a sua volta risulta correlato al Cr-RBC, mentre tra Cr-U e Cr-RBC non si sono trovate correlazioni significative.

Ad oggi è riconosciuto che il Cr-U valga come biomarcatore sistemico di esposizione recente, ma è controverso se ciò sia vero anche per il Cr-RBC, esso invece è senz'altro un bio-marcatore per più lunghe esposizioni, dato che il ciclo temporale e l'accumulo cellulare del Cr(VI). Probabilmente per esposizioni moderate a composti solubili di Cr(VI) plasma e urine danno riscontri simili, mentre la clearance del cromo intra-eritrocitario risulta più lenta.

Ulteriori correlazioni evidenziano che il Cr(VI) non ridotto derivante dalle vie aeree e immesso nel circolo sanguigno si accumula negli eritrociti e viene rilasciato lentamente al plasma (come trivalente) e ad altri organi e tessuti secondo meccanismi oggi incogniti.

Bibliografia

- 1) Regione Lombardia. Vademecum per il miglioramento della sicurezza e della salute dei lavoratori nelle attività di galvanica. Regione Lombardia, DG Sanità, Milano, 2007.
- 2) Ente Italiano di unificazione (UNI). UNI EN 689. Guida alla valutazione dell'esposizione per inalazione a composti chimici ai fini del confronto con i valori limite e strategia di misurazione. Milano: UNI, 1997.
- 3) Pierre F, Diebold F, Baruthio F. Biomonitoring of two types of chromium exposure in an electroplating shop. *Int Arch Occup Environ Health* 2008; 81: 321-329.
- 4) Blade LM, Yencken MS, Wallace ME, Catalano JD, Khan A, Topmiller JM, Shulman SA, Martinez A, Crouch KG and Bennett JS. Hexavalent Chromium Exposures and Exposure-Control Technologies in American Enterprise: Results of a NIOSH Field Research Study. *J Occup Environ Hyg* 2007; 4: 596-618.
- 5) NIOSH Manual of Analytical Methods. Method No. 7600. Chromium, Hexavalent. NIOSH, Cincinnati, 1994a.
- 6) NIOSH Manual of Analytical Methods. Method No. 7604. Chromium, Hexavalent. NIOSH, Cincinnati, 1994b.
- 7) NIOSH Manual of Analytical Methods. Method No. 7605. Chromium, Hexavalent. NIOSH, Cincinnati, 2003.
- 8) Ashley K, Howe AM, Demange M, Nygrend O. Sampling and analysis considerations for the determination of hexavalent chromium in workplace air. *J Environ Monit* 2003; 5: 707-716.
- 9) Occupational Safety and Health Administration (OSHA). OSHA Method Number ID-215. Hexavalent Chromium in Workplace Atmospheres. Salt Lake City: OSHA, 1998.
- 10) Chen J, Guo Y, Tsai P, Su L. Use of Inhalable Cr⁺⁶ exposures to characterize urinary chromium concentrations in plating industry workers. *J Occup Health* 2002; 44: 46-52.
- 11) Goldoni M, Caglieri A, De Palma G, Acampa O, Gergelova P, Corradi M, Apostoli P, Mutti A. Chromium in exhaled breath condensate (EBC), erythrocytes, plasma and urine in the biomonitoring of chrome-plating workers exposed to soluble Cr(VI). *J Environ Monit* 2010; 12: 442-447.