

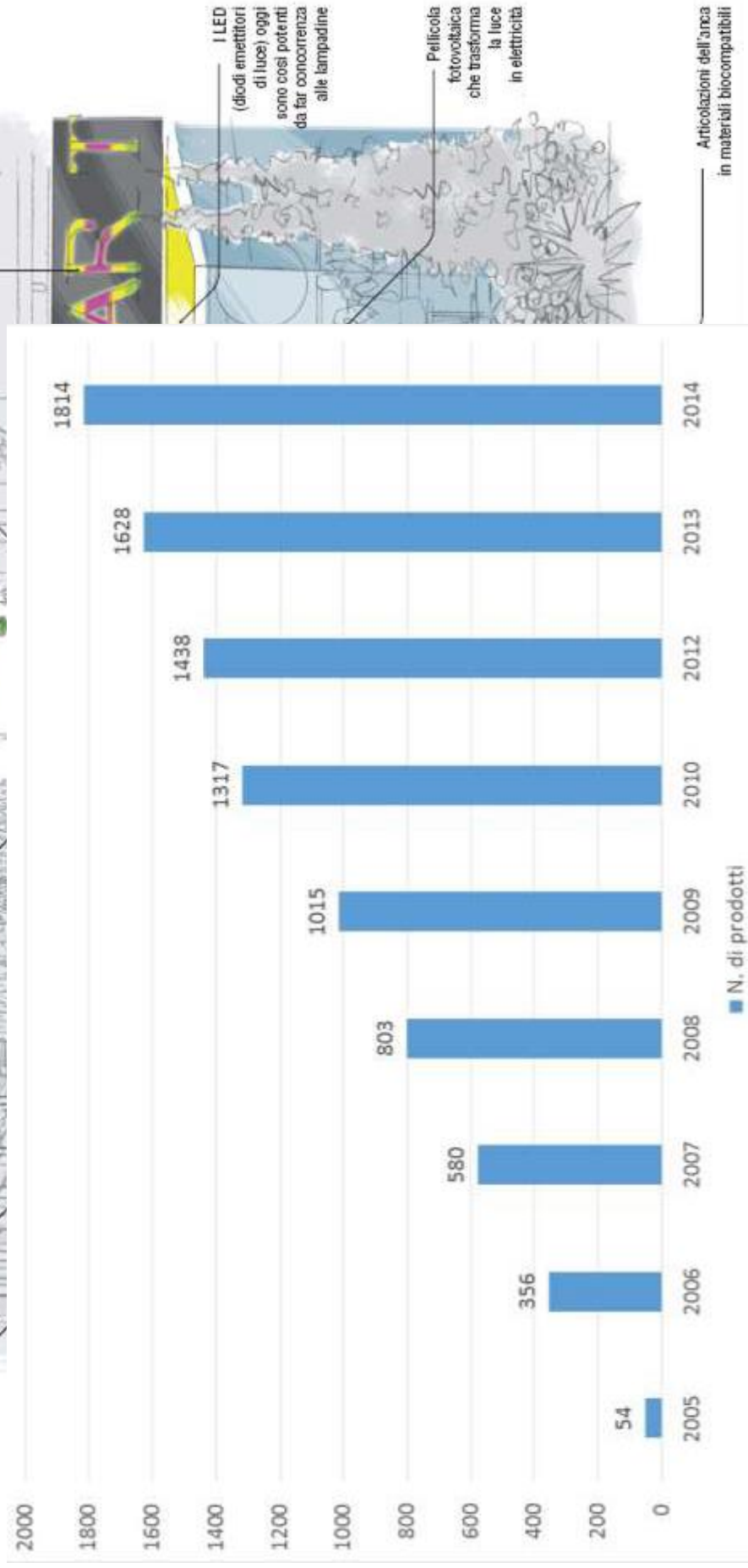
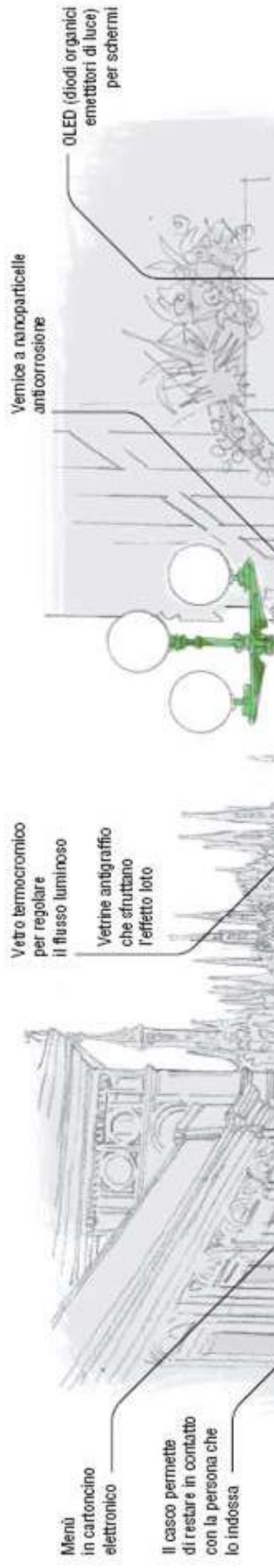
Metodologie di monitoraggio dell'esposizione a nanomateriali ed introduzione alla gestione del rischio

Ricerca

*Ing. Fabio Boccuni
INAIL
Dipartimento di Medicina, Epidemiologia,
Igiene del Lavoro ed Ambientale
Roma*

*Seminario Nanotecnologie e nanomateriali
Firenze - 5 Novembre 2015*

Lo sviluppo delle nanotecnologie

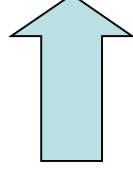


Fonte: modificato da Vence et al, 2015

Le nanotecnologie nelle KETs

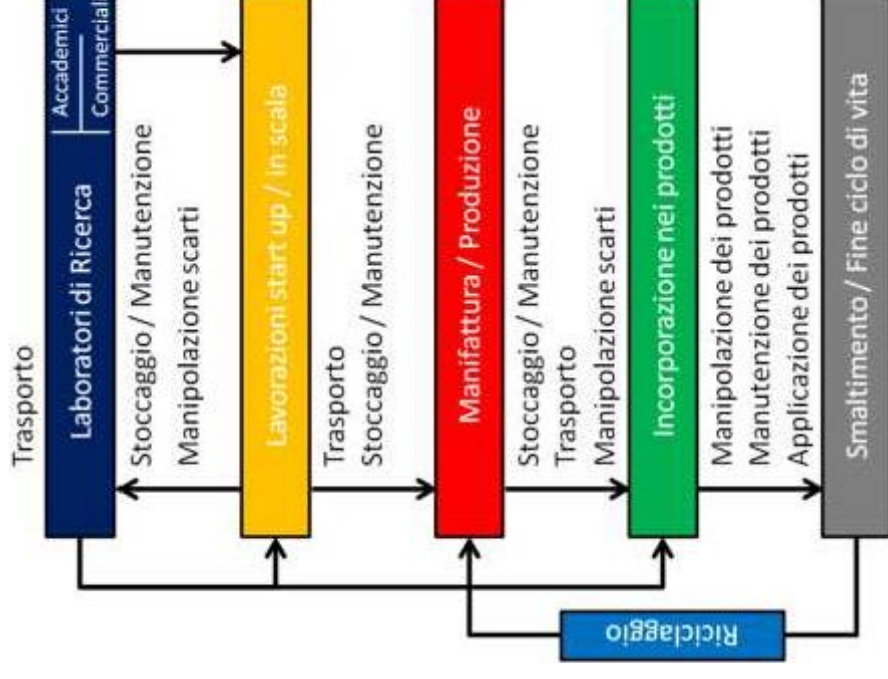
La Commissione Europea ha annoverato le nanotecnologie nelle cinque **Key Enabling Technologies (KETs)** “quale indispensabile base tecnologica di tutta una serie di applicazioni produttive che potranno cambiare le nostre vite in futuro, come quelle necessarie per sviluppare tecnologie a bassa emissione di carbonio, migliorare l’efficienza energetica e l’utilizzo delle risorse, arginare il cambiamento climatico o permettere di invecchiare in buona salute”

- ❖ *Micro/nano elettronica,*
- ❖ *Nanotecnologie*
- ❖ *Fotonica*
- ❖ *Materiali avanzati*
- ❖ *Biotecnologie industriali*
- ❖ *Tecnologie di produzione avanzate*



I nanomateriali in ambiente di lavoro

- ❖ I lavoratori sono i principali esposti potenziali in ciascuna fase del ciclo di vita dei nanomateriali.
- ❖ Con l'aumento dell'utilizzo e della produzione dei NM, cresce la potenziale esposizione dei lavoratori coinvolti.
- ❖ Nei luoghi di lavoro spesso si hanno esposizioni maggiori in quanto per le nanotecnologie non sono certi i rischi e di conseguenza le misure di gestione.



Fonte: modificato da Schulte et al, 2014

Rischio Emergente per la SSL

Definizione dell'Osservatorio Europeo dei Rischi:

“qualsiasi rischio professionale che sia nuovo e in aumento”

“Nuovo”:

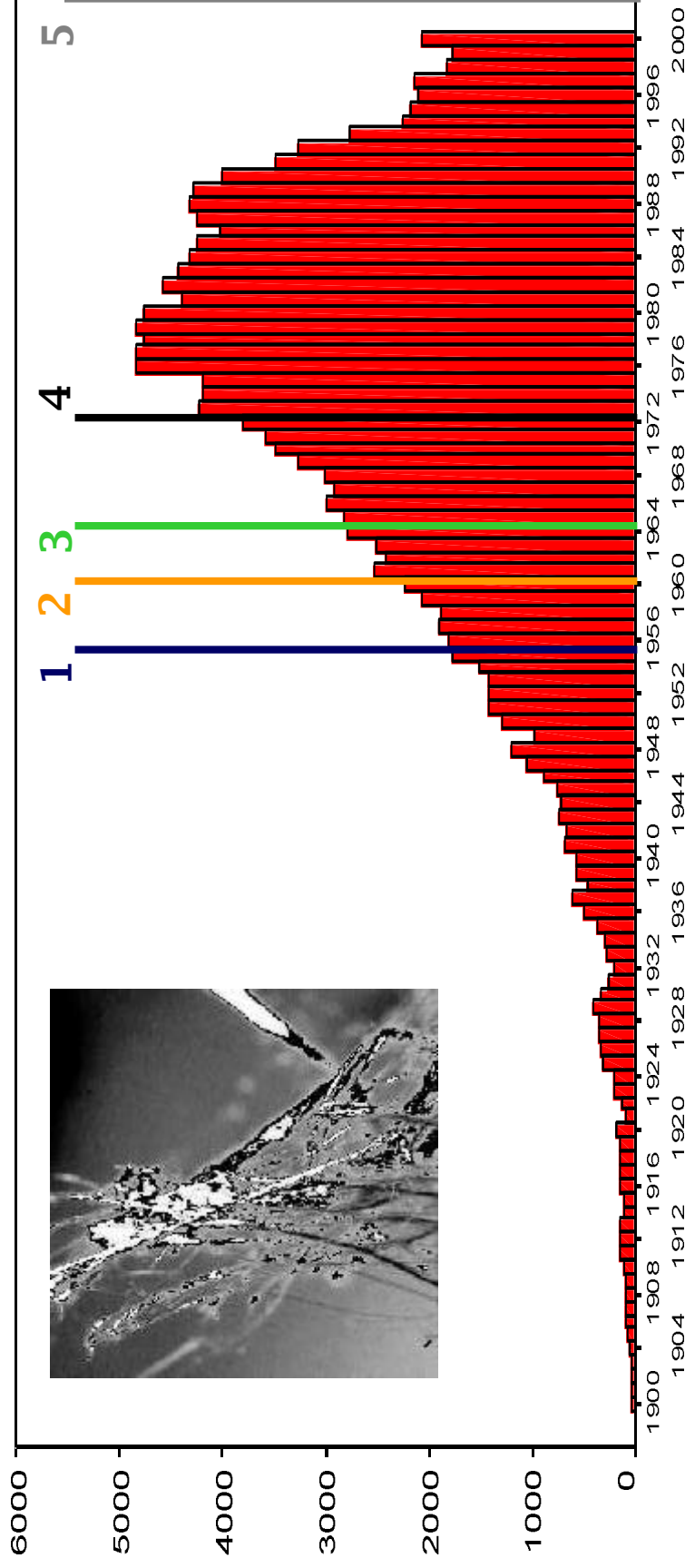
- il rischio non esisteva prima ed è causato da nuovi processi, nuove tecnologie, nuovi tipi di luoghi di lavoro, o da trasformazioni sociali o organizzative; oppure
- un problema di lunga data è da poco considerato un rischio grazie ad un cambiamento della percezione sociale o pubblica; oppure
- nuove conoscenze scientifiche consentono di identificare come rischio un problema di lunga durata.

“In aumento”:

- il numero di pericoli che conducono al rischio è in aumento; oppure
- l'esposizione al pericolo che conduce al rischio è in aumento (livello di esposizione e/o numero di persone esposte); oppure
- l'effetto del pericolo sulla salute dei lavoratori sta peggiorando (gravità degli effetti per la salute e/o del numero di persone interessate).

L'esperienza dell'amianto

Produzione di amianto nel mondo dal 1900 al 2000 (migliaia di tonnellate)



1. **DOLL, Mortality from lung cancer in asbestos workers. Brit J Ind Med 1955;12:81-86**

3. **SELIKOFF et al, Asbestos exposure and neoplasia. JAMA 1964;188:22-26**

2. **WAGNER et al, Diffuse pleural mesothelioma and asbestos exposure in the north western Cape Province. Br J Ind Med 1960;17:260-71**

4. **La Danimarca bandisce l'uso dell'aminato per l'isolamento, 1972**

5. **55 Bandi nazionali dell'amianto nel mondo, 2014 (www.ibasecretariat.org)**

INCAIL

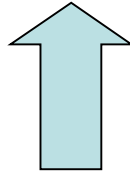
Questioni chiave



- ❖ *Aspetti di regolamentazione*
- ❖ *Effetti sulla salute*
- ❖ *Caratterizzazione e misurazione*
- ❖ *Studi su popolazioni di lavoratori*
- ❖ *Procedure di gestione del rischio*
- ❖ *Monitoraggio e gestione dei dati*
- ❖ *Principio di precauzione e sostenibilità*

Il quadro normativo nazionale

“Allo stato attuale della normativa italiana di salute e sicurezza sul lavoro i nanomateriali rientrano negli obblighi di valutazione dei rischi cui sono soggette le stesse tipologie di sostanze a prescindere dalla dimensione”



D.LGS. 81/08 e s.m.i.



Art. 2087 Codice Civile

“L'imprenditore è tenuto ad adottare nell'esercizio dell'impresa le misure che, secondo la particolarità del lavoro, l'esperienza e la tecnica, sono necessarie a tutelare l'integrità fisica e la personalità morale dei prestatori di lavoro.”

Infine, si ritiene di sottolineare la opportunità che si proceda, innanzitutto tramite le attività del “network INAIL NanOSH Italia” già in corso ma anche nel pieno rispetto delle competenze esistenti (si consideri, per tutte, quella dell'autorità nazionale per il REACH presso il Ministero della salute) e delle attività in essere a livello europeo, ad un approfondimento delle tematiche di salute e sicurezza derivanti dall'utilizzo di nano-materiali, il quale possa portare a risultati apprezzabili – che si sostanzino, ad esempio, nella predisposizione di strumenti di ausilio, come linee guida e buone prassi, per gli operatori interessati in materia – in un prossimo futuro.

Documento del 26 maggio 2013

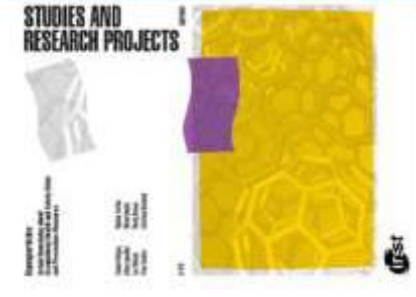
<http://www.lavoro.gov.it/sicurezzaalavoro/MS/CommissionePermanente/Pages/default.aspx>

INAIL

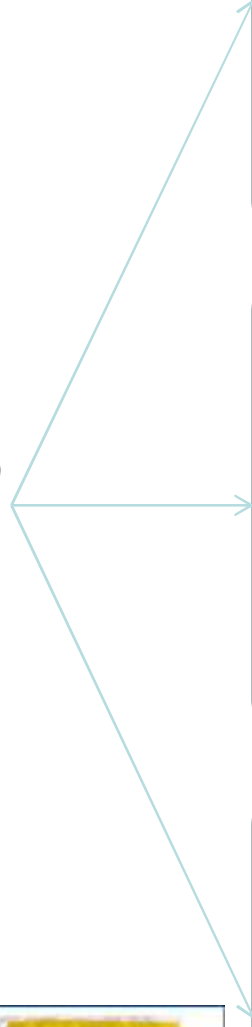
Le principali norme tecniche

- ❖ **ISO/TR 12885:2008** Nanotechnologies -- Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies
- ❖ **UNI CEN ISO/TS 27687:2009** Nanotecnologie Terminologia e definizioni relative a nano-oggetti. Nanoparticelle, nanofibre e nano lastre
- ❖ **UNI ISO/TR 27628:2010** Atmosfere nell'ambiente di lavoro - Aerosol ultrafini, con dimensioni e strutture nanometriche - Caratterizzazione e valutazione dell'esposizione per inalazione (ISO/TR 27628:2007)
- ❖ **ISO/TR 13121:2011** Nanotechnologies -- Nanomaterial risk evaluation
- ❖ **ISO/TS 80004-4:2011** Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 4: Nanostructured materials
- ❖ **ISO/TR 13014:2012** Nanotechnologies -- Guidance on physico-chemical characterization of engineered nanoscale materials for toxicologic assessment
- ❖ **ISO/TS 12901-1:2012** Nanotechnologies -- Occupational risk management applied to engineered nanomaterials -- Part 1: Principles and approaches
- ❖ **ISO/TS 12901-2:2014** Nanotechnologies -- Occupational risk management applied to engineered nanomaterials -- Part 2: Use of the control banding approach

Linee guida e Buone prassi internazionali



Le raccomandazioni Internazionali per la SSL dei nanomateriali sono efficacemente applicate nei luoghi di lavoro?

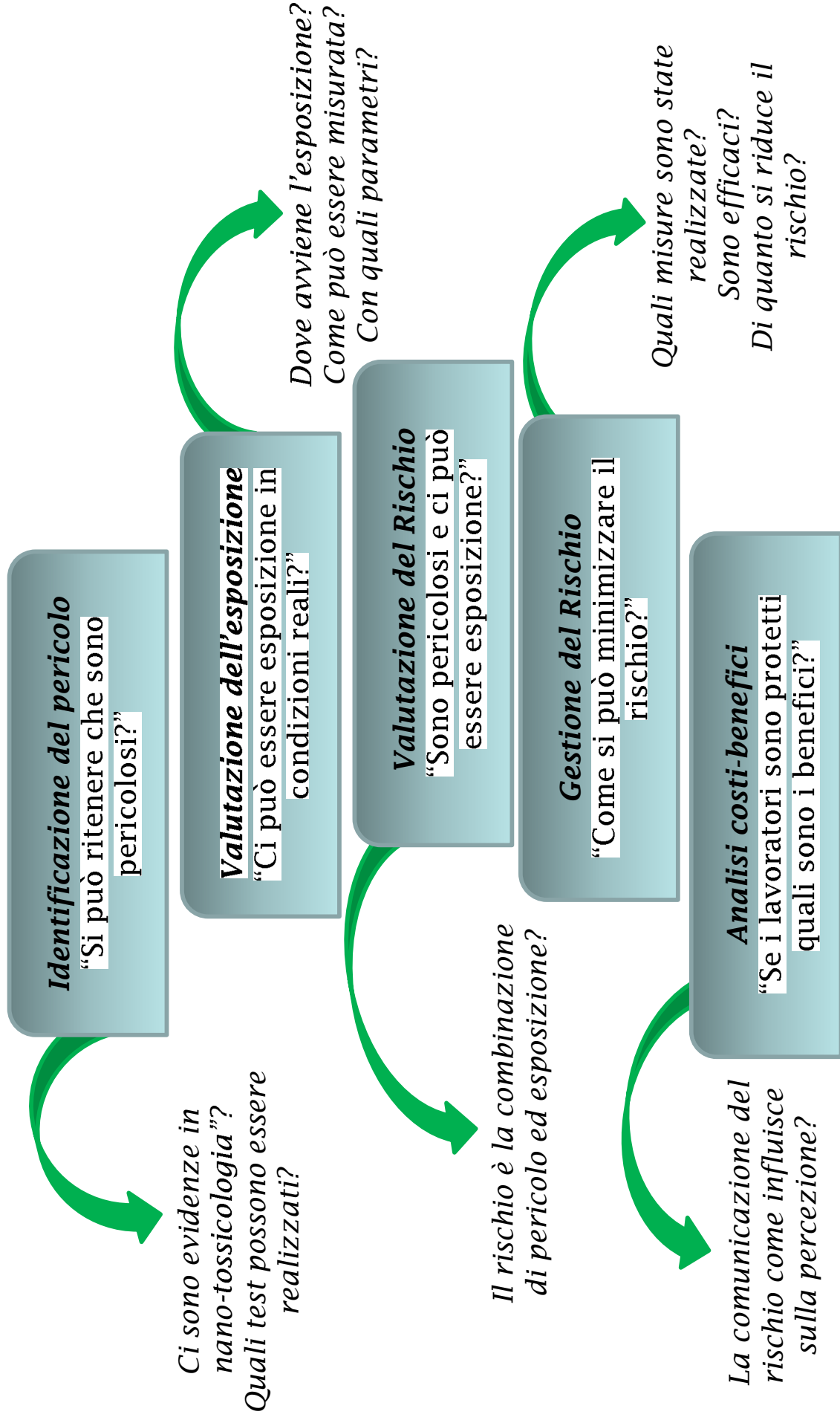


Ricerca di base

Sviluppo di raccomandazioni

Azione nei luoghi di lavoro

La valutazione del rischio da esposizione potenziale a nanomateriali nei luoghi di lavoro

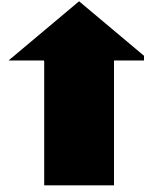


Dall'esposizione potenziale alla valutazione quantitativa

Principali aspetti delle tecniche di misura
dell'esposizione nei luoghi di lavoro:



- ❖ *Analisi del processo produttivo*
- ❖ *Definizione del protocollo di misure*
- ❖ *Scelta degli strumenti per il monitoraggio*
- ❖ *Distinzione del particolato di background*
- ❖ *Valutazione complessiva dell'esposizione*
- ❖ *Integrazione con studi tossicologici*



APPROCCIO MULTI-DISCIPLINARE, MULTI-PARAMETRICO E MULTI-LIVELLO

Fonte: *Boccuni F e Ferrante R, Barents Newsletter 2012, 15(2): 39-42*

INCAIL

Gli scenari di emissione

La maggioranza delle situazioni di esposizione a nano-oggetti, ad oggi note e presumibili in un futuro prossimo, possono essere classificate nei quattro seguenti gruppi di scenari di emissione

Sorgente / rilascio puntuale (sintesi), fuoriuscita / perdita occasionale

Trattamento / movimentazione polveri (carico, scarico e travaso)

Dispersione in mezzi intermedi ad alta conc. (>25%), applicazione di prodotti a bassa conc. (<5%) (nebulizzazione)

Attività di fratturazione, abrasione (macinazione, sabbatura, fresatura, taglio)

Particelle primarie / coagulazione rapida

Nano-Oggetti e Agglomerati / Aggregati

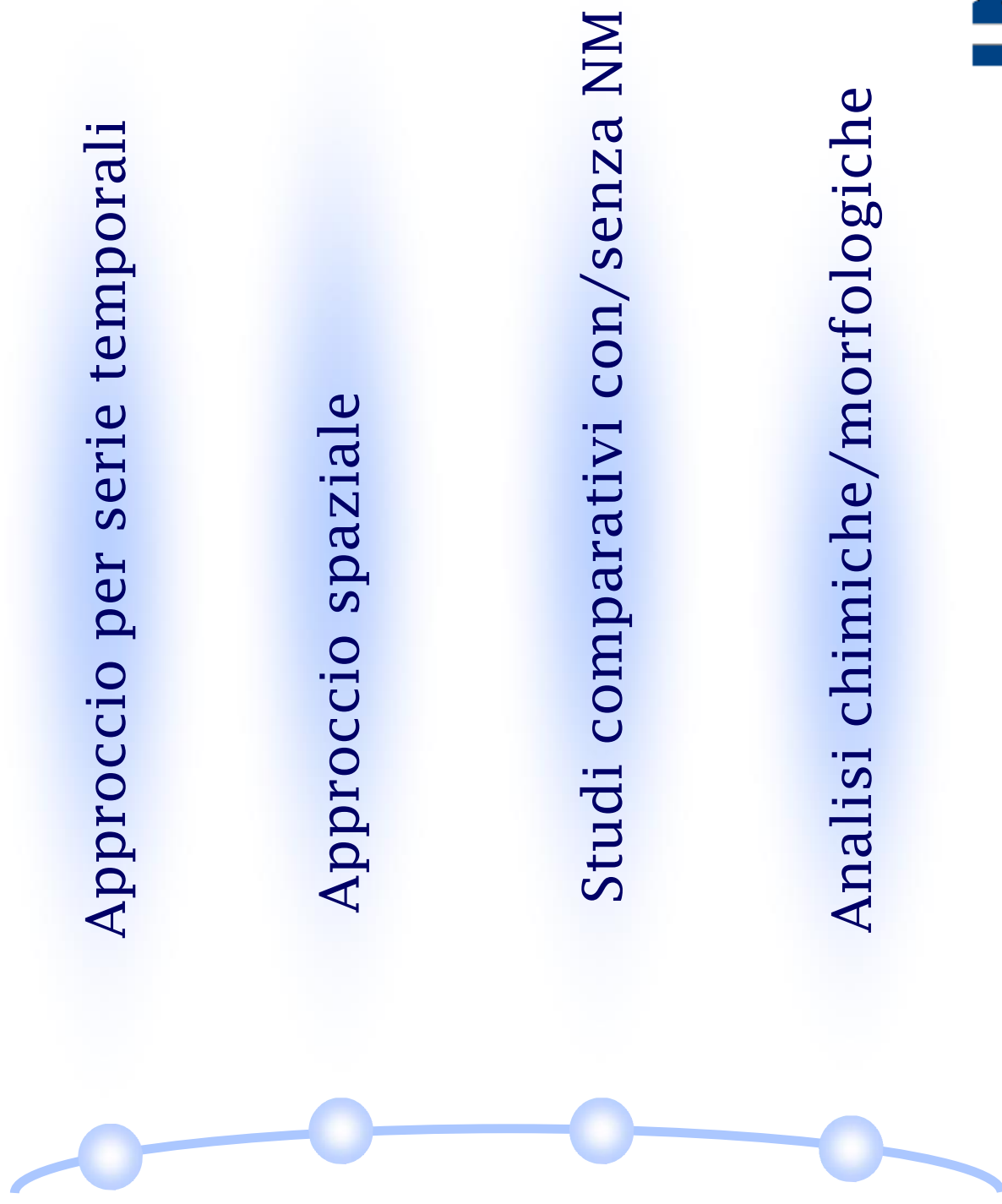
Soluzioni, miscele, aerosol, vapori, condensati

Aerosol multi-compositi, matrici di Nano-Oggetti e Agglomerati / Aggregati

Fonte: modificato da Schneider et al., 2011

INCAIL

La distinzione del background



Fonte: *Kuhlbusch et al., 2011*

La misura dell'esposizione



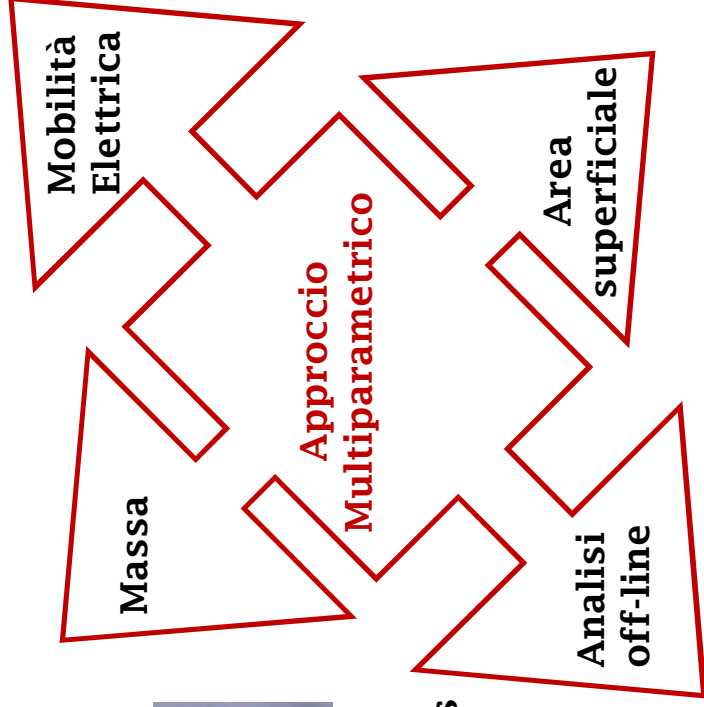
NanoMoudi-II 122R



Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry



Fast Mobility Particle Sizer (FMPS)



Nanoparticle Surface Area Monitor (NSAM)



INCAIL

Esempi di strumentazione real-time

Condensation Particle Counter (CPC)



Il CPC (mod. TSI 3007), è un contatore di particelle portatile che permette l'acquisizione della concentrazione di particelle (N/cm^3) con un intervallo dimensionale compreso tra 10 nm e 1 μm , in tempi rapidi (tempo di risposta inferiore a 9 secondi), con un'accuratezza sulla concentrazione di $\pm 20\%$.

Essendo uno strumento versatile, di facile utilizzo, affidabile e sensibile, consente di individuare con facilità le fasi critiche di maggiore esposizione lavorativa durante la produzione di NMI.

Centralina Microclimatica BABUC

Babuc/A è una stazione microclimatica portatile in grado di acquisire, visualizzare, memorizzare, ed elaborare diverse grandezze ambientali. Le sonde utilizzate per i nostri scopi hanno la possibilità di rilevare umidità relativa, temperatura e velocità del vento.

Permette di monitorare le condizioni climatiche con le quali vengono effettuati i campionamenti per poi essere confrontate con i dati ottenuti.

In caso di simulazioni in laboratorio consente la standardizzazione delle condizioni climatiche sperimentali.



INCAIL

Esempi di strumentazione real-time



Fast Mobility Particle Sizer (FMPS)

Il FMPS (mod. TSI 3091) è in grado di effettuare una caratterizzazione dimensionale con contemporanea misura in concentrazione di particelle submicrometriche in un ampio intervallo dimensionale compreso fra 5,6 e 560 nm.

E' possibile realizzare misurazioni in tempo reale con risoluzione di una misura per secondo; ha 22 elettrometri posizionati ai lati della colonna di separazione che convertono il segnale acquisito in 32 canali dimensionali.

Nanoparticle Surface Area Monitor (NSAM)

Il NSAM (mod. TSI 3550), attraverso il modello di convoluzione pubblicato dall'International Commission on Radiological Protection (ICRP-66), consente di misurare l'area superficiale di particelle che si depositano nei polmoni, con un diametro geometrico che va da 10 nm a 1 μm (riportata come $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$), corrispondente alla regione tracheobronchiale (TB) o alla regione alveolare (A).



Esempi di strumentazione real-time



PAS 2000

Il PAS 2000 basa il suo funzionamento sul principio della fotoionizzazione selettiva degli IPA, adsorbiti sulle superfici degli aerosol carboniosi aventi diametro aerodinamico compreso tra 0,01 e 1,5 μm , con un tempo di risposta di 10 sec, un limite di rilevabilità di 3 ng/m^3 e un intervallo di misura compreso fra 0 e 1000 ng/m^3 , dimostrandosi pertanto un valido strumento nella valutazione del contributo dovuto al background e a possibili fonti emissive diverse da quelle strettamente legate alla produzione (termo convertitori, stampanti laser, attrezzature industriali).

Misuratore di Ozono

È possibile la formazione di nanoaerosol di origine secondaria per fenomeni di nucleazione durante la reazione tra VOCs e O_3 , [Vu TP, et al. 2011; Vaattovaara P, et al. 2009], che possono influenzare le misure effettuate, è quindi importante monitorare le concentrazioni di O_3 negli ambienti di lavoro dove sono presenti diverse possibili fonti emissive (es. stampanti laser, fotocopiatrici, ecc.).

L'analizzatore Model 49 C è un fotometro che sfrutta il principio dell'assorbimento della luce ultravioletta (UV) da parte dell' O_3 ad una lunghezza d'onda di 254 nm.

Questo strumento consente una acquisizione ogni 20 sec con un limite di determinazione di 1 $\mu\text{g}/\text{L}$, ovvero 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, quindi particolarmente adatto a campionamenti atmosferici, sia indoor che outdoor.



INCAIL

Esempi di strumentazione off-line



NanoMoudi

Il Micro Orefice Uniform Deposit Impactor (NanoMoudi-II 122R), è un impattore a cascata inerziale: può campionare polveri fini e ultrafini per deposizione delle stesse che impattano su piatti di campionamento posizionati in sequenza all'interno di un cilindro.

Consente la raccolta del particolato su filtri di diversa natura, in un ampio intervallo dimensionale compreso fra 10 nm e 10 µm, con un'alta risoluzione dimensionale, grazie ai 13 stadi che compongono la colonna di separazione.



FegSEM con sonda EDX

Microscopio Elettronico a Scansione con sonda EDX per l'analisi su supporti di alluminio (o metallizzati). Il riconoscimento delle particelle è possibile mediante analisi della composizione effettuata con microsonda EDX e con l'ausilio del programma INCA mapping nella modalità line scan. In modalità line scan è possibile osservare l'intensificarsi dei segnali relativi agli elementi chimici che compongono le particelle L'alluminio (Al) non è distinguibile in quanto coperto dal filtro.

Esempi di strumentazione off-line

HPLC-ICP-MS

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS): è una tecnica analitica che consente la determinazione di metalli in tracce. I limiti di rilevabilità di questa tecnica possono essere notevolmente bassi, nell'ordine dei ng/L; inoltre consente l'acquisizione simultanea in multielemento rivelandosi così, una tecnica altamente sensibile, precisa e rapida. Accoppiata ad un High Performance Liquid Chromatography (HPLC) si possono effettuare speciazioni di metalli quali: Sb, As, Cr, ecc.

Sono possibili quindi analisi di metalli su filtri campionati che consentono sia di distinguere il background, sia di identificare i NMI nel caso contengano metalli utilizzati per la loro sintesi.

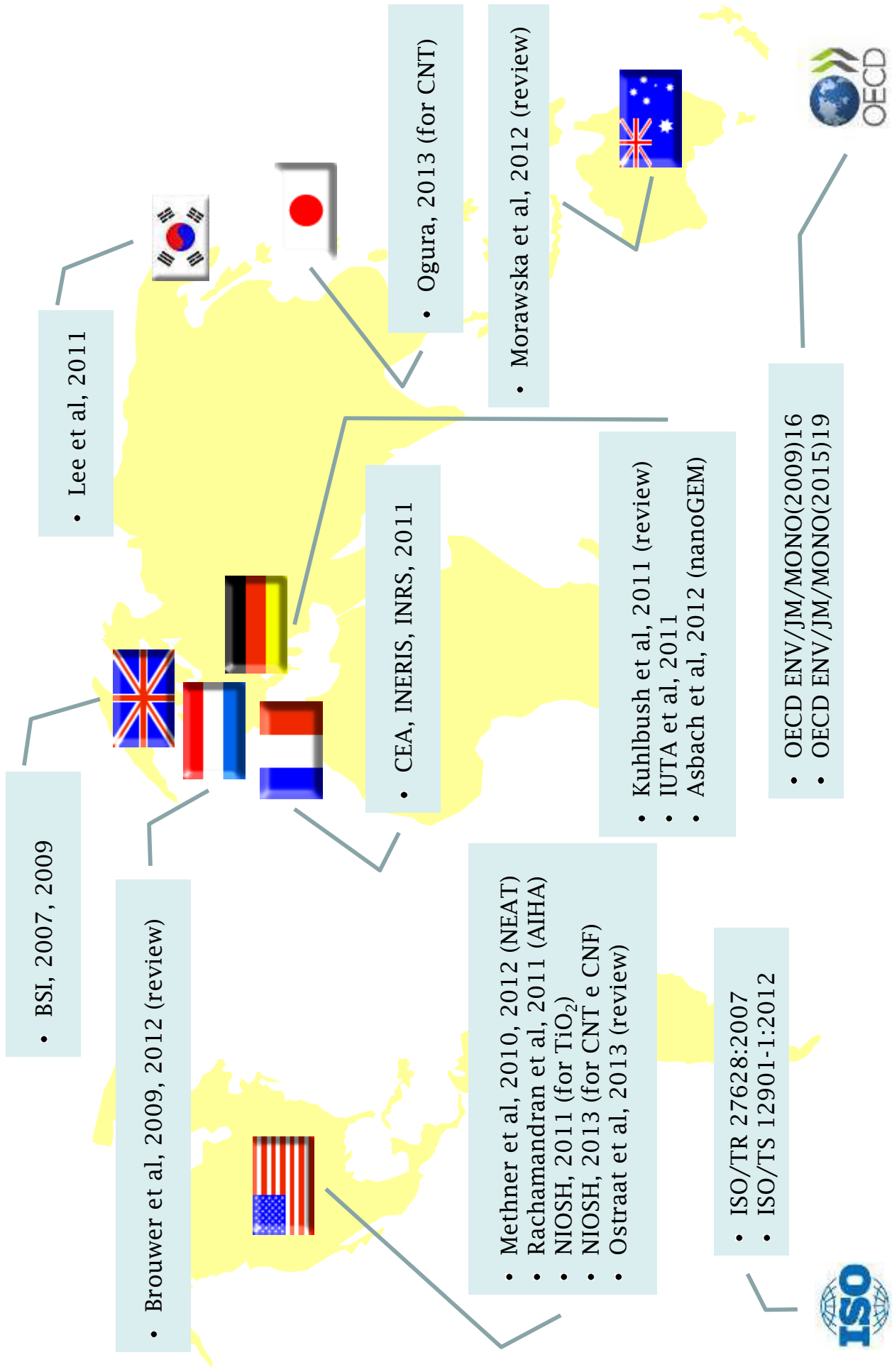


Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)

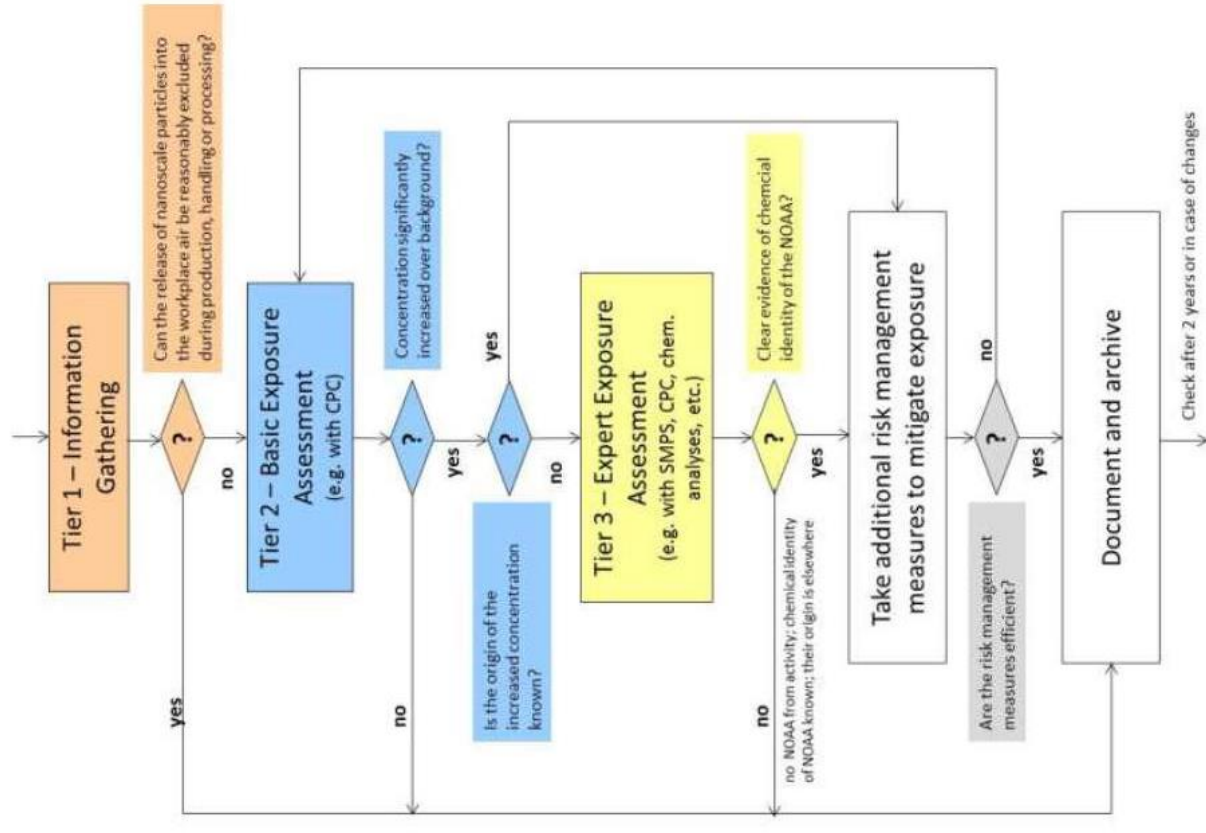
E' possibile con questa tecnica effettuare analisi di composti organici volatili (VOC) quali Benzene, Toluene, p,m,o-Xileni, Etilbenzene, ecc, o composti organici semivolatili (SVOC), come plastificanti, ritardanti di fiamma (FRs), ed esteri di organofosfati (che sono comunemente presenti in ambienti indoor). In aggiunta è possibile determinare IPA, PCB, Diossine/Furani (PCDD/PCDF), ecc., che fanno parte dei POPs ambientali (Persistent Organic Pollutants). Tutti questi inquinanti possono adsorbirsi sul particolato raccolto e quindi rappresentare una possibilità di distinzione della fonte emissiva.

La tecnica GC-MS consente un'ulteriore caratterizzazione chimica delle polveri raccolte e quindi una distinzione dal background outdoor e da quello indoor.

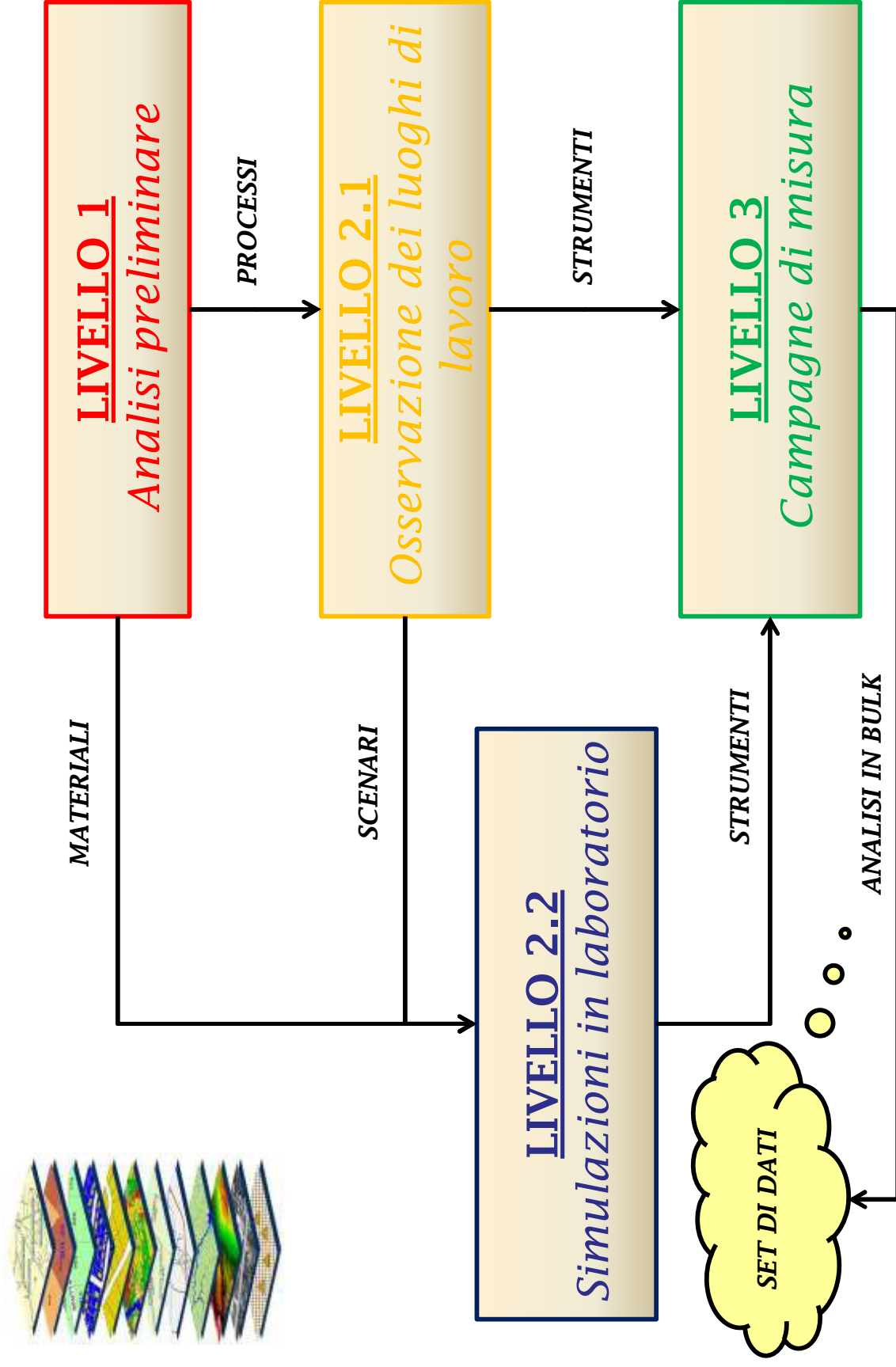
Principali strategie di misura



Approccio armonizzato OECD



La proposta dell'INAIL ^(1/5)



La proposta dell'INAIL ^(2/5)

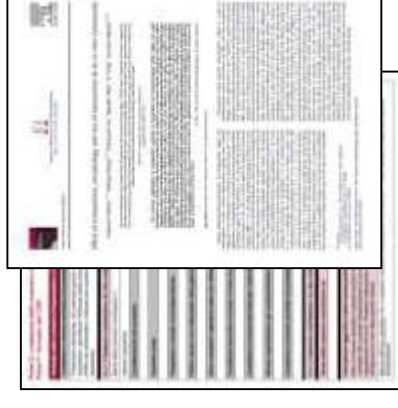
LIVELLO 1

Analisi preliminare

A. Protocollo di riservatezza

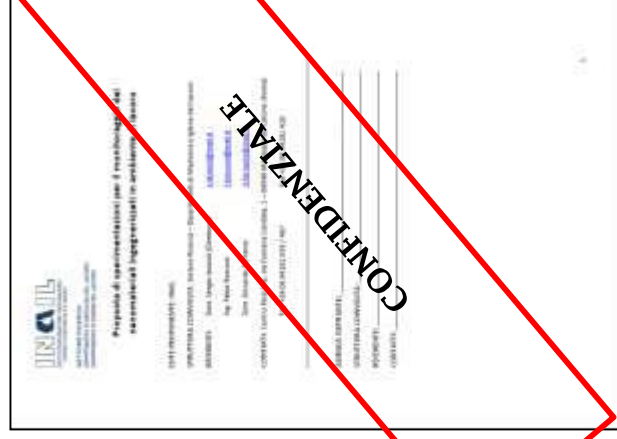
B. Scambio di informazioni

- ❖ Tipo di NM e proprietà
- ❖ Quantità annua
- ❖ Tecnologie utilizzate
- ❖ Fasi e processi
- ❖ Lavoratori coinvolti
- ❖ Tempi di lavoro



C. Riferimenti in letteratura

- ❖ Pubblicazioni
- ❖ Scenari espositivi simili



La proposta dell'INAIL ^(3/5)



LIVELLO 2.1

Osservazione dei luoghi di lavoro

- ❖ Sopralluoghi nelle strutture
- ❖ Caratteristiche dei luoghi (strutture, attrezzature, arredi, microclima, ventilazione, DPC, DPI)
- ❖ Presenza di altre attività contigue alla produzione
- ❖ Misure preliminari con strumentazione portatile
- ❖ Acquisizione di campioni di materiale prodotto

La proposta dell'INAIL ^(4/5)

LIVELLO 2.2

Simulazioni in laboratorio

- ❖ Studi di rilascio con simulazione delle fasi produttive, in ambiente isolato, tramite *Glove Box* e in condizioni standard



La proposta dell'INAIL ^(5/5)



LIVELLO 3

Campagne di misure

A. Misure *Real-Time*

- ❖ Scelta della strumentazione
- ❖ Fase di campionamento
- ❖ Misurazione del *background*
- ❖ Durata dei campionamenti
- ❖ Posizionamento dei campionatori
- ❖ Variabilità condizioni atmosferiche
- ❖ Monitoraggio di inquinanti atmosferici

B. Analisi *Off-Line*

- ❖ ICP-MS, GC-MS, TEM/SEM, elaborazione dati

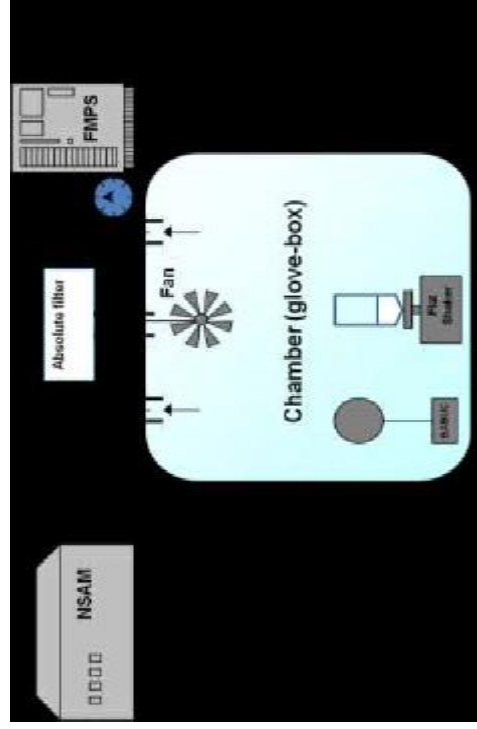
C. Studi tossicologici in vitro

INAIL

Studio pilota

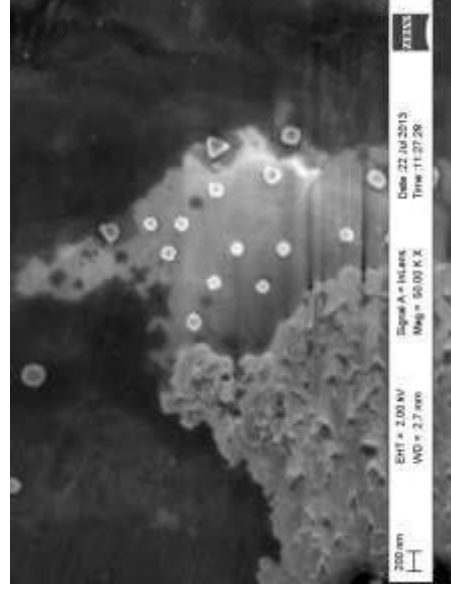
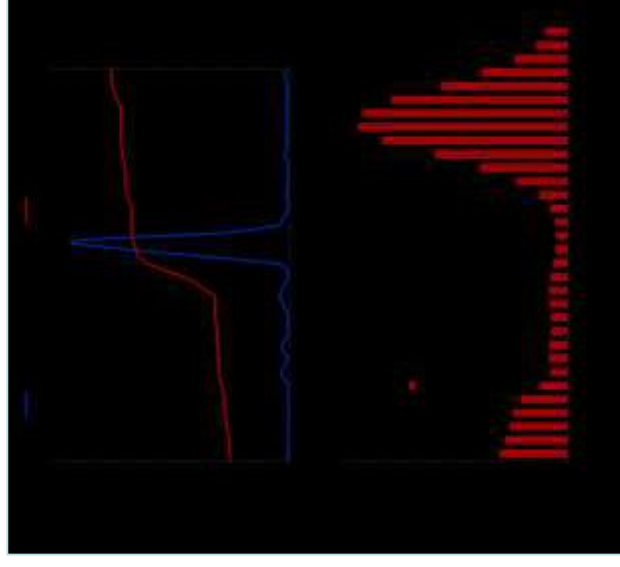


*Simulazione preliminare in laboratorio dell'esposizione
a nanozeoliti aerodisperse nei luoghi di lavoro*



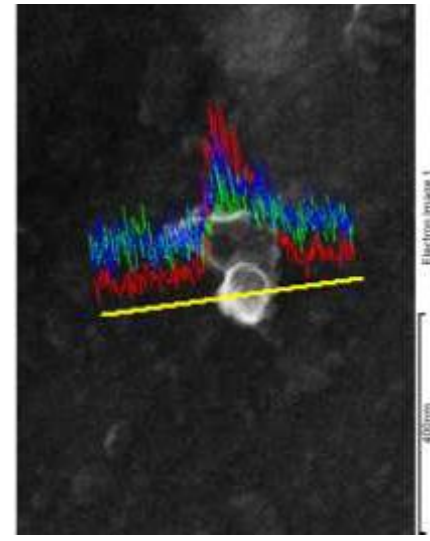
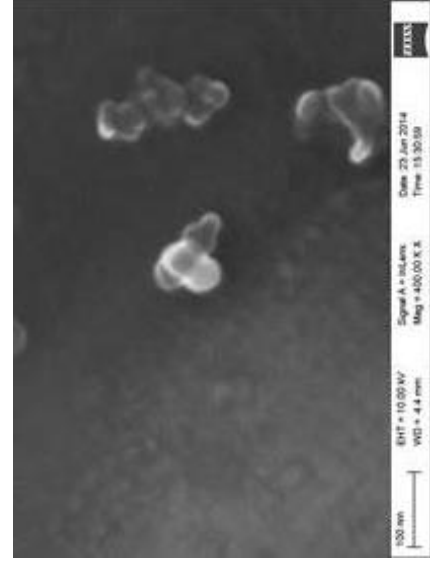
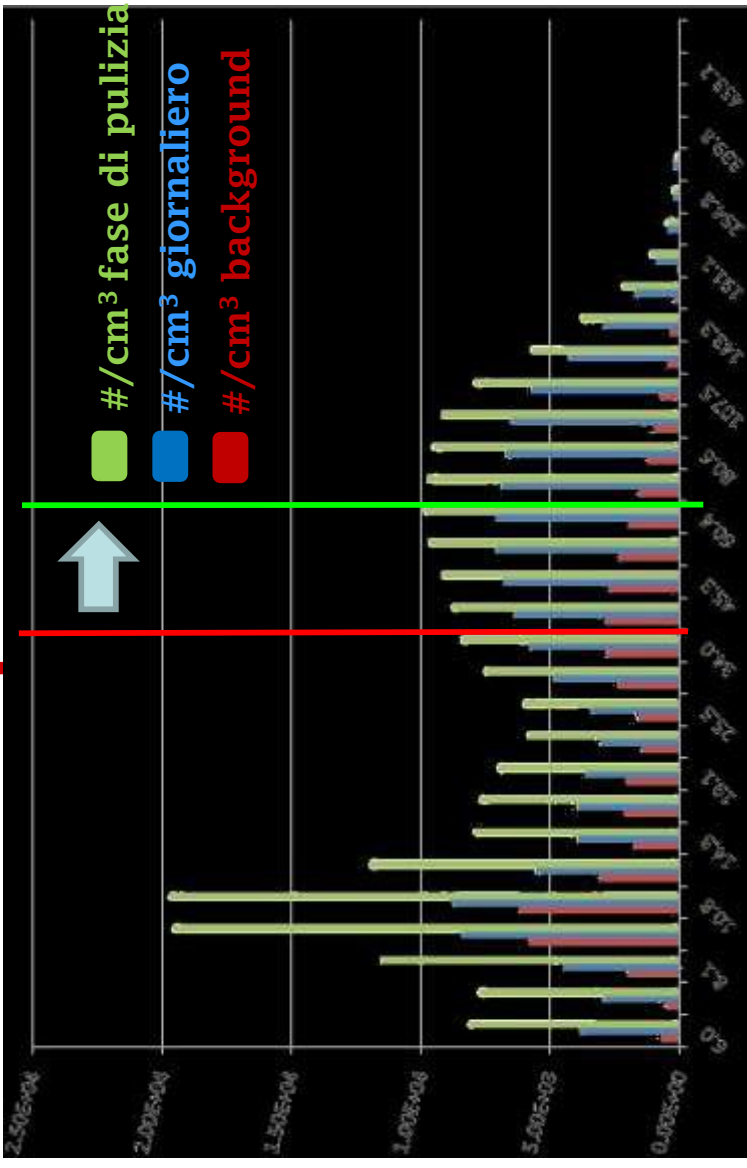
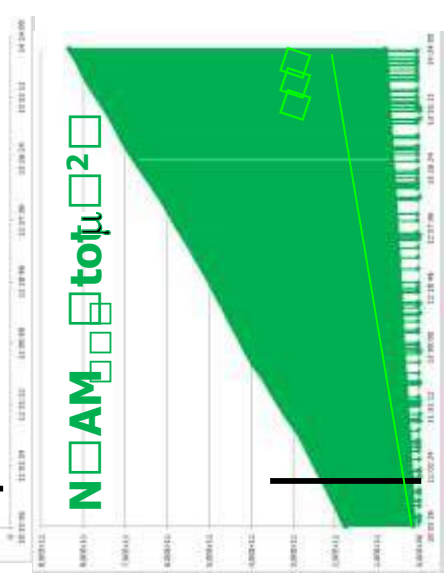
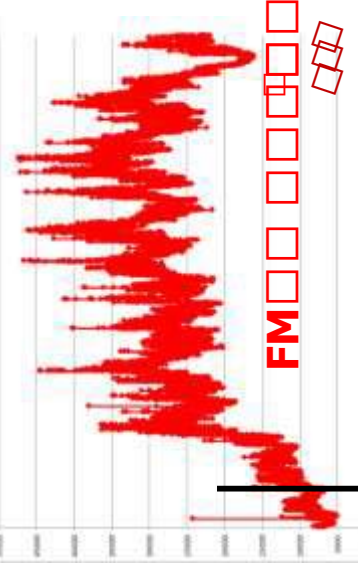
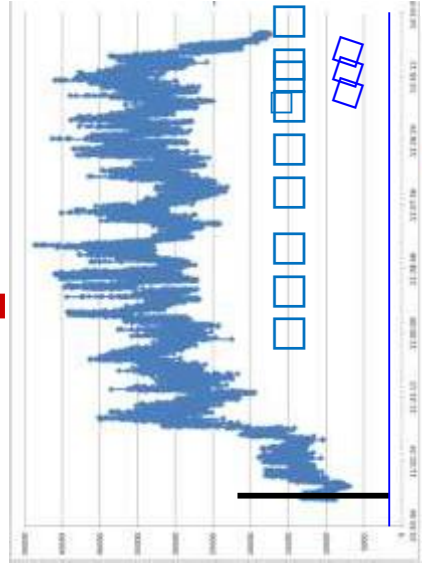
Schema del set di strumenti per la misura in glove-box

Comparazione tra concentrazione totale, area di superficie totale (A) e distribuzione dimensionale delle particelle campionate



Immagini delle nanozeoliti al FegSEM © ZEISS Ultra Plus

Esempio di caso studio: fase di pulizia durante un processo

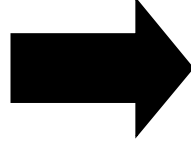


Gestione del rischio: Tecniche di Control Banding

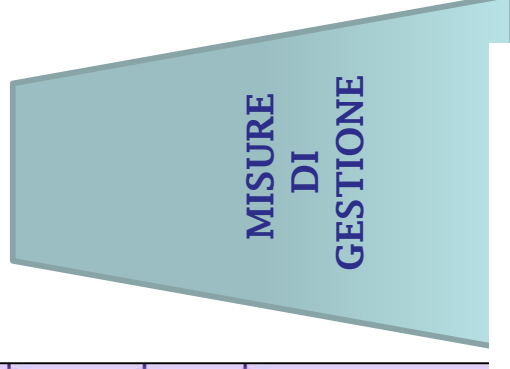
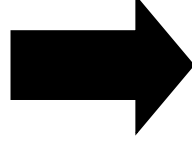
- ❖ CB Nanotool 2.0
- ❖ Swiss Precautionary Matrix
- ❖ Stoffenmanager Nano 1.0
- ❖ NanoSafer

Il modello proposto dall'INAIL....

$$\text{Valutazione del Rischio} = \sum_{i=A}^J (\text{Parametri di rischio})_i * (\text{Fattore correttivo})$$



	Livello rischio Parametri di rischio
A	la numerosità dei lavoratori esposti
B	frequenza di esposizione
C	frequenza di manipolazione diretta
D	dimensioni dei NM
E	comportamento dei NM (es. dispersione o agglomerazione)
F	efficacia dei DPI usati
G	organizzazione e procedure di lavoro
H	caratteristiche tossicologiche delle sostanze



«I risultati delle misure quantitative di esposizione, ove sia possibile realizzarle, forniscono le migliori informazioni per la selezione appropriata delle bande»

Fonte: ISO/TS 12901-2:2014

Fonte: Monica L. e Boccuni F., in Libro Bianco INAIL, 2010

INAIL

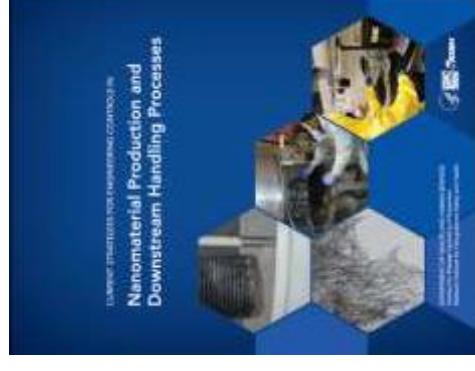
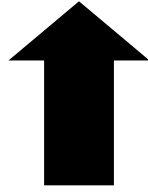
La gestione del rischio occupazionale



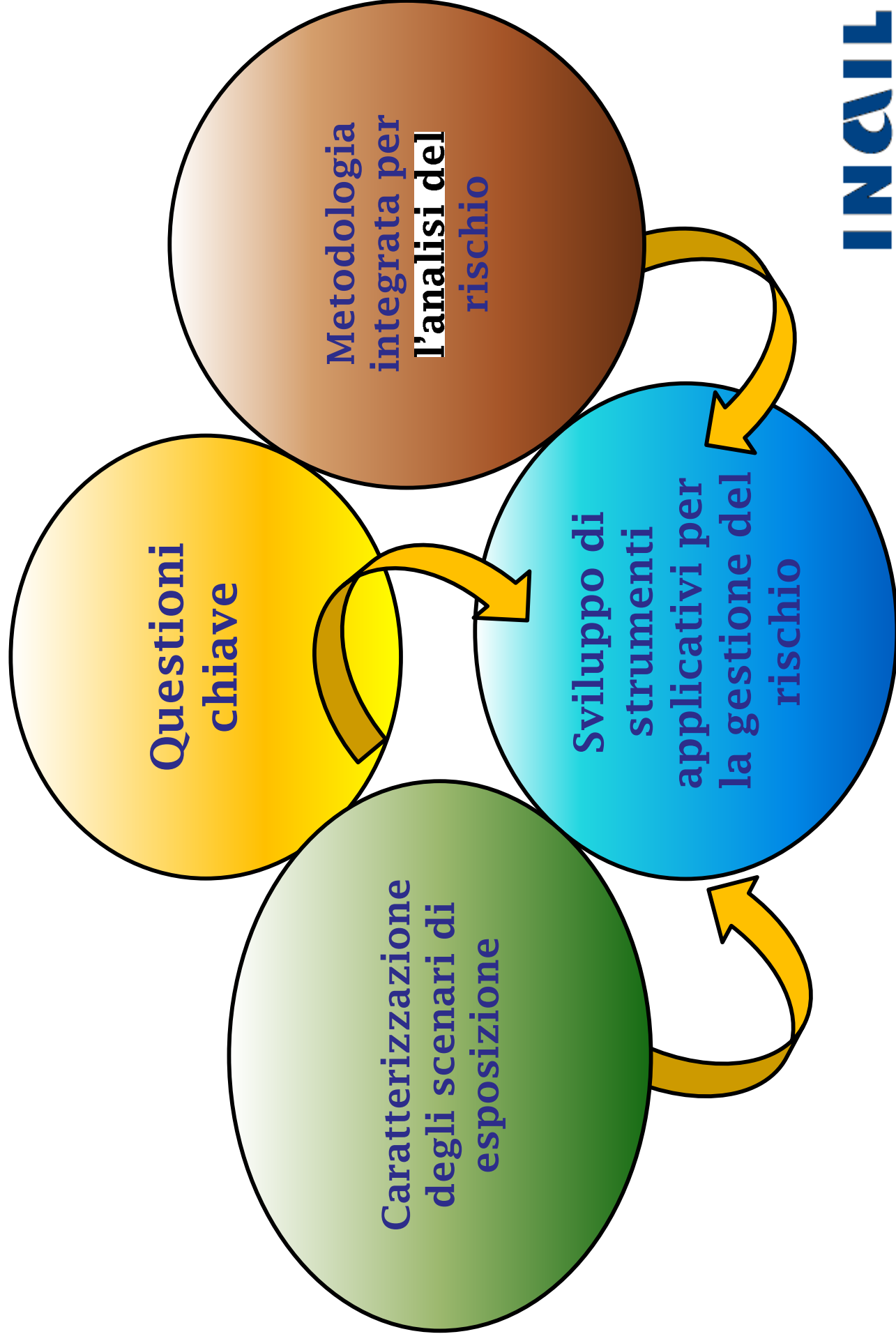
- ❖ Eliminazione
- ❖ Sostituzione
- ❖ Modifica del processo
- ❖ Misure di ingegneria: confinamento
- ❖ Misure di ingegneria: ventilazione
- ❖ Misure organizzative
- ❖ Dispositivi di Protezione Individuale

NIOSH, 2014

***CURRENT STRATEGIES FOR ENGINEERING
CONTROLS
Nanomaterial Production and
Downstream Handling Processes***



Quali sfide per il prossimo futuro?



...Grazie per l'attenzione!



Fonte: www.etcgroup.org

Ing. Fabio Boccuni

INAIL

*Dipartimento di
Medicina, Epidemiologia,
Igiene del Lavoro ed
Ambientale*

f.boccuni@inail.it

INAIL