

ESPOSIZIONE A RISCHIO CHIMICO IN UNA FABBRICA DI CILINDRI PER MOTORI PER DUE CASI DI DERMATITE ALLERGICA DA CONTATTO

*S. D'Agliano**, *A. Sertoli***, *G. Bocchicchio**, *O. Orsini**, *C. Kunkar****

* INAIL - Direzione Regionale Toscana - Consulenza Tecnica Accertamento Rischi e Prevenzione

** INAIL- Direzione Regionale Toscana-Centro Medico Legale

*** INAIL - Direzione Generale - Consulenza Tecnica Accertamento Rischi e Prevenzione

RIASSUNTO

Si riporta l'accertamento dell'esposizione a rischio chimico per due operai impiegati in una ditta che, partendo da lega di alluminio, produce teste per motori endotermici.

Il primo, M. T., del reparto animisteria, addetto alla preparazione delle anime di fusione, affetto da eczema delle mani, blefarite e congiuntivite, è sospettato di essere sensibile a Difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI). Il secondo M. G., del reparto rifinitura, addetto alla levigatrice automatica, affetto da eczema alle mani è risultato sensibile a solfato di nichel. Nei due casi sono stati effettuati Patch Test (PT) con Serie Standard, con Serie Addizionali e con le sostanze utilizzate dal lavoratore. Il primo operaio è addetto alla conduzione della macchina per la produzione delle anime dove avviene la miscelazione dei componenti e la reazione per la formazione delle resine poliuretatiche, in ambiente protetto da pannelli e sotto aspirazione. Il prelievo e la rifinitura dell'anima sono manuali. Si è cercata la presenza di MDI nell'ambiente di lavoro campionando i vapori prelevati nelle postazioni dell'addetto e il surnatante utilizzato nei PT con metodo OSHA 47 e analizzando i filtri con HPLC. L'MDI non è stato rilevato nell'atmosfera dell'ambiente di lavoro, mentre ne è stata appurata la presenza nel surnatante acetone ottenuto per estrazione dai frammenti di anima. Il secondo operaio è addetto alla conduzione della macchina per la rifinitura dei cilindri. La lavorazione in bagno d'olio è automatica e protetta da pannelli. L'operatore svolge manualmente operazioni di controllo. Su campioni di olii da taglio è stata eseguita la determinazione quali-quantitativa del nichel con spot-test e Spettroscopia di Assorbimento Atomico (AAS). È stata rilevata la presenza di nichel. Nei due casi è stata accertata l'esposizione degli operatori rispettivamente a MDI e nichel in relazione alle mansioni svolte.

SUMMARY

This paper reports on the exposure to chemical hazard of two workers employed in an engine cylinder factory. The first one, M. T., from the core department of the work shop, made engine cylinder cores with polyurethane resins and suffered from eczema of the hands, blepharitis and conjunctivitis. He was suspected of being sensitive to methylene diphenyl diisocyanate (MDI). The other, M. G., from the finishing department of the work shop, polished the nickel-coated inner surface of alloy cylinders with a lapping machine and emulsion oil. He suffered from eczema of the hands. He was sensitive to nickel sulphate. In the two cases patch tests were carried out with standard S., additional S., and with the substances used by the workers.

The first worker operated the core production machine in which the components were mixed and reacted together in an environment protected by panels and with air extraction. After the process the worker manually took out and finished the core. We looked for MDI testing through the use of

OSHA 47 method and HPLC analysis. MDI was absent in the vapour samples but was found in the acetonic surnatant obtained from the core fragments. The second worker operated the lapping machine. The process took place in an oil bath, automatically and with protection. The operator performed control operations manually and came into contact with the lubricant oil. Oil samples were tested for qualitative nickel content through spot test and atomic absorption. In both cases the exposure to chemical hazard for the workers activities was determined.

1. DESCRIZIONE DEL CICLO

La ditta realizza canne di alluminio per motori endotermici e teste per cilindro e altri particolari meccanici relativi al gruppo termico.

1.1 Descrizione dei reparti

- Animisteria: Preparazione delle anime che, inserite in conchiglia, permetteranno di ottenere la corretta fusione.
- Fonderia: Fusione in conchiglia dei cilindri e delle teste, effettuata partendo da lega di alluminio in lingotti.
- Officina lavorazioni meccaniche: Lavorazione meccanica di preparazione ai trattamenti elettrochimici e/o alla finitura delle teste; partendo da semilavorati di provenienza interna alla ditta o esterna vengono svolte lavorazioni meccaniche primarie ad asportazione di truciolo: tornitura, alesatura, trapanatura.
- Trattamenti elettrochimici e verniciatura: Trattamenti elettrochimici di applicazione strato antiusura all'interno delle canne e dei cilindri, elettrofinitura; su semilavorati provenienti dalla precedente fase lavorativa si opera lo sgrassaggio, il decapaggio delle superfici, la nichelatura antiusura, la brillantatura, l'anodizzazione. Verniciatura.
- Lavorazioni meccaniche di finitura: compresa la levigatura; su prodotti provenienti dalla fase precedente vengono operate: levigatura, tornitura di finitura, fresatura, foratura, raschiatura, lappatura.
- Collaudo finale: Montaggio gruppi termici, imballaggio.



1.2 Lavorazioni interessate

La Consulenza Dermatologica del Centro Medico Legale Toscano ha interessato la CONTARP Toscana per la valutazione dell'esposizione ad agenti chimici di due lavoratori operanti in dif-

ferenti reparti della ditta. Tra le attività svolte nel ciclo produttivo vengono prese in esame le lavorazioni effettuate nel reparto animisteria e nel reparto di lavorazioni meccaniche di finitura in quanto correlati ai due casi trattati.

2. PRIMO CASO - LAVORAZIONI SVOLTE NEL REPARTO ANIMISTERIA

Nel reparto animisteria dove lavorava il richiedente, vengono prodotte le anime utilizzando due differenti procedimenti: (a) produzione delle anime per miscelazione di resine con sabbia, e successiva polimerizzazione a freddo (linea a freddo - cold box), vedi Figura 1; (b) formazione delle anime a caldo utilizzando sabbia privervestita (linea a caldo).

Nella linea a freddo le anime vengono prodotte miscelando in un apposito apparecchio isocianati, ammine e sabbia (CANDURA, 1991a). L'insieme, ancora fluido, viene inserito nella cassa d'anima. Per reazione a temperatura ambiente si ottengono resine poliuretaniche che inglobano la sabbia: il risultato è un solido, l'anima, vedi Figura 2 (quest'ultima, da sola o, insieme ad altri pezzi opportunamente disposti, contribuirà a dare la forma all'oggetto in metallo da ottenere per fusione) (CANDURA, 1991b). Non sono presenti aspiratori esterni alla macchina corrispondenti alla postazione di lavoro. Nella linea a caldo l'anima si ottiene partendo da sabbia già privervestita da resine, che viene deposta nella cassa d'anima. La reazione ed il conseguente indurimento della resina avviene per riscaldamento della massa.



Il lavoratore T.M. (anni 50) inizialmente ha lavorato nel reparto fonderia, quindi nel reparto animisteria dove sono iniziati i disturbi congiuntivali (diagnosticati come cheratocongiuntivite) e cutanei palpebrali (diagnosticati come blefarite) con cefalea, che miglioravano con l'allontanamento dal lavoro.

Sono stati eseguiti PT con i seguenti risultati:



Tabella 1

Risultati dei PT.

MDI 1%	++
Diamminodifenilmetano	++
Surnatante resina al 20% in acetone	++ [#]
Test di arresto ripresa.	positivo

[#] – Controllato in 10 soggetti 'normali' senza manifestare alcuna reazione.

È stato chiesto dalla Consulenza Dermatologica alla Contarp di documentare l'esposizione del richiedente all'MDI.

Il T.M. nel reparto animisteria operava sia alla linea a caldo che alla linea a freddo, quest'ultima utilizzata per la preparazione di prototipi. Nel processo cold box la miscelazione delle resine con la sabbia e la reazione avvengono in ambiente parzialmente protetto e sotto l'azione di aspiratori. Non sono presenti aspiratori esterni alla macchina e corrispondenti alla postazione del lavoratore. A reazione avvenuta, l'operatore apre la macchina ed estrae manualmente l'anima. Quindi opera una rifinitura manuale con una lima per eliminare le imperfezioni dalla superficie che pregiudicherebbero il processo di fusione, Figura 3.

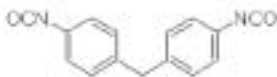
Dalle schede tecniche e dall'esame delle lavorazioni risulta che nella linea a caldo le resine con le quali è priverestita la sabbia non contengono isocianati. Nel processo cold box vengono utilizzate tre miscele, in una delle quali è presente l'MDI. Pertanto è stata indirizzata l'indagine verso quest'ultimo processo.

2.1 Generalità sull'MDI

Formula bruta: $C_{15}H_{10}N_2O_2$

Numero CAS: 101-68-8

Formula di struttura:



Limiti di esposizione:

- OSHA GENERAL INDUSTRY PEL: 0,02 ppm, 0,2 mg/m³ Ceiling
- ACGIH TLV: 0,005 ppm, 0,051 mg/m³ TWA
- NIOSH REL: 0,005 ppm TWA; 0,020 ppm Ceiling (10 min)

Tabella 2

Caratteristiche chimico fisiche dell'MDI

	Punto di fusione	Punto di ebollizione a 5 mm Hg
MDI	37,2 °C	196 °C

2.2 Campionamenti

Sono stati effettuati campionamenti per la ricerca di isocianati nell'atmosfera di lavoro, sia nei pressi della linea di produzione che personali sull'operatore, Figura 3. Tali indagini hanno fornito esito negativo. I campionamenti sono stati effettuati a fine inverno utilizzando campionatori personali SKC AirChek 2000 e metodica OSHA 47 utilizzando filtri SKC cod. 225-9002 in fibra di vetro impregnati con 1,0 mg di 1-(2-piridil)piperazina (1-2PP).

Durante il sopralluogo sono stati inoltre prelevati campioni di anima prodotta con il procedimento cold box. In laboratorio sui tali campioni è stata ricercata la presenza di MDI. Si è proceduto frantumando in mortaio l'anima. A 4 g della sabbia risultante è stato aggiunto acetone sino a 20 ml. Dopo agitazione la miscela è stata lasciata in agitazione per 12 h. Il surnatante è stato diviso in due parti: una utilizzata per l'effettuazione di un PT sul paziente (NIKLAJSSON, 1995) (JOLANKI et al., 2000); nell'altra è stato ricercato l'MDI. Utilizzando un campionatore SKC AirChek 2000, si fa gorgogliare un flusso d'aria di 1 l/min. per 15 min. attraverso 9 ml di estratto acetone. I vapori prodotti, attraversano filtri SKC cod. 225-9002 sui quali viene eseguita la ricerca dell'MDI con HPLC.

2.3 Analisi con HPLC

Nell'ambito della ricerca, ed in previsione di poterne ampliare il campo di studio ad altri isocianati, si è messo a punto un metodo analitico per la determinazione non soltanto dell'MDI, ma anche di altri isocianati rinvenibili in atmosfere di lavoro: toluen-2,6-diisocianato (2,6-TDI), toluen-2,4-diisocianato (2,4-TDI) e 1,6-esametildiisocianato (1,6-HDI).

Si è condotta preliminarmente una analisi comparativa (LEVINE et al., 1995) dei metodi pubblicati dai principali organismi nazionali e internazionali (UNICHIM, NIOSH, OSHA, ASTM).

Partendo dalla constatazione che i metodi OSHA 47 (per l'MDI) e 42 (per i restanti isocianati) sono sostanzialmente analoghi quanto a condizioni di campionamento (uguali tempi/flussi di campionamento e possibilità di campionare con filtri impregnati con 1 mg di 1-(2-piridil)piperazina (1-2PP)), differendo principalmente per le condizioni di analisi, si è inteso pervenire alla formulazione di un metodo analitico per la contemporanea determinazione dei quattro isocianati, che prende spunto da tali due metodiche.

2.2.1 Scelta delle condizioni di analisi HPLC

Sono state studiate numerose combinazioni di fasi stazionarie/soluzioni eluenti, al fine di giungere all'individuazione delle condizioni migliori sotto i profili della risoluzione dei picchi e della velocità di analisi.

In particolare sono state valutate le prestazioni delle seguenti colonne:

- Supelco LC8-DB 3 μm , 75 x 4,6 mm
- Agilent Zorbax Eclipse XDB-C8 5 μm , 250 x 4,6 mm
- Agilent Zorbax StableBond-CN 5 μm , 250 x 4,6 mm

in rapporto a fasi eluenti costituite da soluzioni di ammonio acetato (a diverse concentrazioni) in acetonitrile/acqua (v/v) (a differenti rapporti), corrette con acido acetico a pH variabili tra 6,0 e 6,2.

Nella specifica analisi, infatti, le possibilità di ottimizzazione sono limitate dalla necessità di operare in condizioni isocratiche ed è pertanto possibile unicamente intervenire sulle caratteristiche della colonna e della soluzione eluente.

A seguito delle prove effettuate, le condizioni migliori di analisi sono risultate le seguenti:

- colonna: Agilent Zorbax Eclipse XDB-C8 5 μm , 250 x 4.6 mm;
- eluente: 90 % di soluzione di ammonio acetato 0.01 M in acetonitrile/acqua 50/50 (v/v), corretta a pH=6 con acido acetico; 10% di acqua.

Lo studio effettuato indica che la migliore modalità di rivelazione si ottiene, nella configurazione strumentale e operativa impiegata, nell'UV a 254 nm.

Si riporta in Figura 1 un tipico cromatogramma ottenuto nelle condizioni individuate.

L'analisi si completa in un tempo piuttosto breve (entro 15 minuti), e si nota che è presente un picco estraneo e significativo intorno a 9 minuti. Per confronto col cromatogramma ottenuto, nelle medesime condizioni, dal bianco del filtro utilizzato per il campionamento, si è constatato che tale picco è il derivatizzante (1-2PP) utilizzato per la preparazione dei filtri adsorbenti e degli standard.

In conclusione, l'analisi viene convenientemente effettuata nelle seguenti condizioni:

Estrazione filtro: 2 ml 90/10 (v/v) di miscela acetonitrile/dimetilsolfossido

Pompa: SpectraSYSTEM P4000, flusso = 1 ml/min;

Rivelatore: DAD SpectraSYSTEM UV6000LP, $\lambda = 254 \text{ nm}$;

Autocampionatore: SpectraSYSTEM AS3500;

Degasatore: SpectraSYSTEM SCM 1000;

Sistema di separazione: è composto dalle seguenti componenti:

- precolonna con fase LC-CN Agilent Zorbax,
- colonna Agilent Zorbax StableBond-CN 5 μm , 250 x 4,6 mm;

Eluente: eluizione isocratica con una miscela composta da:

- 90% di soluzione di ammonio acetato 0,01 M in acetonitrile/acqua 50/50 (v/v), corretta a pH=6 con acido acetico;
- 10% di acqua;

Volume iniettato: 10 μL .

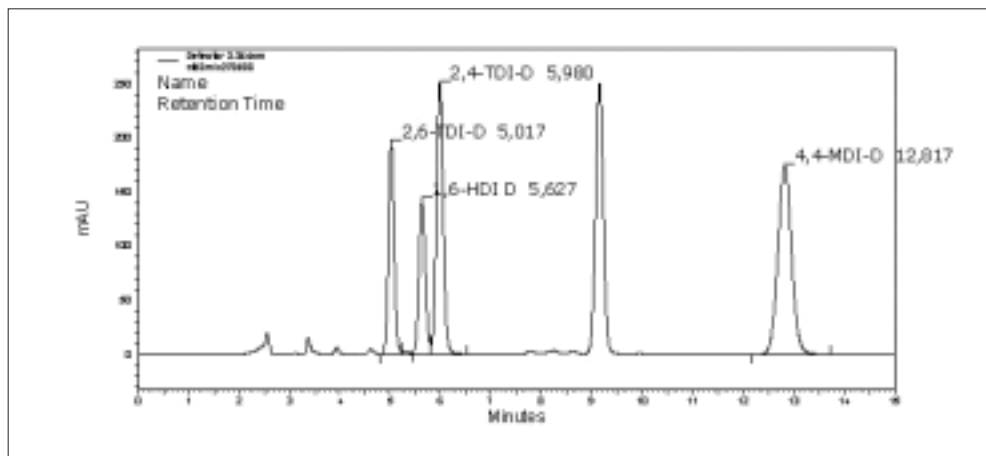


Figura 1: Analisi di uno standard di isocianati.

2.4 Conclusioni

Il PT con surnatante al 20 % in acetone ha fornito risposta positiva. L'analisi con HPLC ha fornito: esiti negativi per la presenza dell'MDI nell'atmosfera dell'ambiente di lavoro; risultati qualitativamente positivi (1,10 µg di MDI) per la presenza di MDI nel liquido ottenuto dall'estrazione dei frammenti di anima al 20% in acetone.

Si è accertata l'esposizione a MDI presente come residuo di reazione nelle resine che inglobano la sabbia delle anime prodotte con il processo cold box.

3. SECONDO CASO - LAVORAZIONI MECCANICHE DI FINITURA

Il pezzo ottenuto per fusione, dopo le lavorazioni meccaniche e i trattamenti elettrochimici con i quali si opera la nichelatura di alcune superfici, viene sottoposto a levigatura e lappatura.

Al lavoratore G.M. (anni 27) nel periodo in cui ha lavorato nel reparto levigatura e lappatura sono state osservate lesioni eczematose alle mani.



L'addetto posiziona in un macchinario il pezzo sul quale viene operata una lieve asportazione del metallo in eccesso. L'operazione avviene in bagno d'olio.



Durante il processo lavorativo la macchina viene fermata, Figura 4, per consentire all'operatore di prelevare con le mani il pezzo ed effettuare una accurata misurazione della superficie metallica, Figura 5. Le mani sono costantemente a contatto con l'olio.

L'olio da taglio nel corso della lavorazione si arricchisce di piccoli frammenti metallici di varia natura e grandezza. Pertanto viene sottoposto ad un processo di filtrazione, Figura 6, con il quale viene eliminata la maggior parte dei frammenti metallici in forma di fanghi.

Successivamente l'olio viene reimmesso nel circuito di alimentazione della macchina. Sono stati eseguiti PT con nichel solfato e con i materiali utilizzati dal lavoratore:

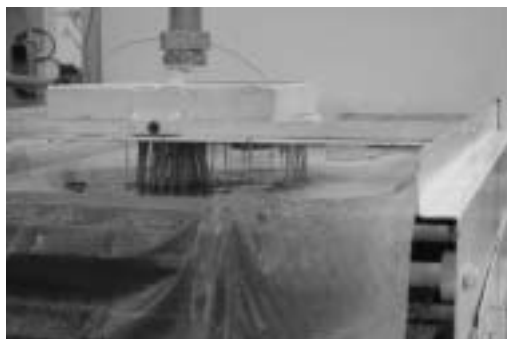


Tabella 3

Risultati dei PT

Nichel solfato 5%	++
Olio emulsionabile nuovo come tale (c.t.)	-
Olio emulsionabile in esercizio c.t.	++
Fanghi c.t.	++

Tabella 4:

Analisi chimiche per la ricerca del nichel sull'olio da taglio e risultati.

	Spot test	AAS
Olio nuovo	-	-
Olio in esercizio	+	0,8 %
Fanghi	+	47,0 %

Si è accertata l'esposizione del lavoratore a nichel presente negli olii da taglio.

BIBLIOGRAFIA

CANDURA F.: Elementi di tecnologia industriale a uso dei cultori di medicina del lavoro, 1991, COMET editrice, Pavia, 357-363.

CANDURA F.: Elementi di tecnologia industriale a uso dei cultori di medicina del lavoro, 1991, COMET editrice, Pavia, 692-693.

JOLANKI R., ESTLANDER T., ALANKO K., KANERVA L.: Patch testing with a patient's own material handled at work. In: Kanerva L, Elsner P, Wahlberg JE, Maibach HI (eds). Handbook of occupational dermatology. Berlin Heidelberg: Springer - Verlag Editore, 2000:375-383.

LEVINE S. P., HILLIG K. J. D., DHARMARAJAN V., SPENCE M. W., BAKER M.D.: Critical Review of Methods of Sampling, Analysis, and Monitoring for TDI and MDI, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 1995, 56:581-589.

NIKLASSON BJ.: Mixing your own antigens. In: Guin JD (ed). Practical Contact Dermatitis. New York, McGraw-Hill Inc., 1995:687-695.